

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

MATHEUS FELIPE FAGUNDES DAS NEVES

MELHORIA DA CONDUTIVIDADE E TRANSMITÂNCIA DE ELETRODOS DE
PEDOT:PSS USANDO ÓXIDO DE GRAFENO E SOLVENTE POLAR

CURITIBA

2020

MATHEUS FELIPE FAGUNDES DAS NEVES

MELHORIA DA CONDUTIVIDADE E TRANSMITÂNCIA DE ELETRODOS DE
PEDOT:PSS USANDO ÓXIDO DE GRAFENO E SOLVENTE POLAR

Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação
em Física do Setor de Ciências Exatas da Universi-
dade Federal do Paraná, como requisito parcial para
a obtenção do grau de Mestre em Física.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Lucimara Stolz Roman.

CURITIBA

2020

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

N513m Neves, Matheus Felipe Fagundes das
Melhoria da condutividade e transmitância de eletrodos de
PEDOT:PSS usando óxido de grafeno e solvente polar / Matheus
Felipe Fagundes das Neves – Curitiba, 2020.

Dissertação – Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências
Exatas, Programa de Pós-Graduação em Física.

Orientadora: Profa. Dra. Lucimara Stolz Roman.

1. Grafeno. 2. Eletrodo. 3. Condutividade elétrica. I.
Universidade Federal do Paraná. II. Roman, Lucimara Stolz. III.
Título.

CDD 541.3724

Bibliotecária: Roseny Rivelini Morciani CRB-9/1585

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em FÍSICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da Dissertação de Mestrado de **MATHEUS FELIPE FAGUNDES DAS NEVES** intitulada: "**Melhoria da condutividade e transmitância de eletrodos de PEDOT:PSS usando óxido de grafeno e solvente polar**", sob orientação da Profa. Dra. LUCIMARA STOLZ ROMAN, que após terem inquirido o aluno e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

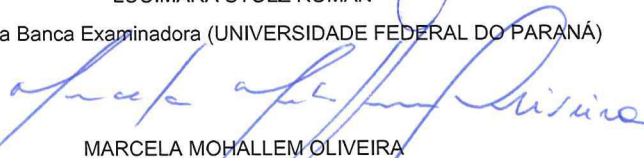
A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 18 de Fevereiro de 2020.



LUCIMARA STOLZ ROMAN

Presidente da Banca Examinadora (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)



MARCELA MOHALLEM OLIVEIRA

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ)



RODRIGO JOSÉ OCHEKOSKI MOSSANEK

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

*"I am among those who think that science has great beauty.
A scientist in his laboratory is not only a technician:
he is also a child placed before natural phenomena
which impress him like a fairy tale."*

Marie Curie

AGRADECIMENTOS

Agradeço em primeiro lugar à Deus pela vida, oportunidades e pela capacidade a mim proporcionada.

À Professora Doutora Lucimara Stolz Roman pela orientação, dedicação e todo suporte oferecido durante minha formação.

Aos meus pais Ana e Claudio e irmão Igor, pelo apoio e amor incondicional em todos os momentos e escolhas da minha vida. Obrigado por sempre me incentivarem nos estudos e não medirem esforços para me ajudar.

À Fabiana (*Denguinho*), pelo carinho, amor, atenção e compreensão nessa empreitada. Obrigado por fazer parte desse momento de crescimento da minha vida, me incentivando e acreditando no meu potencial.

Aos colegas do DiNE por todas as contribuições e por tornarem o ambiente de trabalho um local agradável. Em especial ao Marcelo, pela amizade.

Aos colegas do GQM pelas ideias e contribuições.

Ao Professor Doutor Aldo Zarbin, pela possibilidade de colaboração, disponibilização de materiais e espaço para trabalho.

À Professora Doutora Camilla K. B. Q. M. de Oliveira pelas inúmeras imagens de AFM.

À Professora Doutora Maria Luiza Rocco pela disponibilidade nas explicações e medidas realizadas.

Aos meus amigos de Pós-Graduação, em especial aos colegas de sala por tornarem o ambiente um caos pelos incontáveis trocadilhos infames.

Ao CNPq pela bolsa proporcionada. À CAPES, INCT - Materiais de Nanocarbono e à Companhia Paranaense de Energia - COPEL pelo apoio financeiro.

Aos meus amigos, por todos os momentos de apoio e descontração. Em especial ao Nathan e ao Lucas por serem pessoas que acreditam no meu potencial e sempre me colocam para cima.

Lembro-me bem da data 06/12/2017, dia em que ocorreria a prova do processo seletivo do mestrado do Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Paraná. Nele, em decorrência de um acidente de trânsito e da truculência do mundo em que vivemos, fui agredido uma hora antes de poder realizar a prova. Quem me conhece sabe o quanto me dedico a algo que quero, e essa seleção seria algo decisivo pois o mestrado vinha sendo sonhado a algum tempo. Me preparei para isso, portanto, posso dizer literalmente que dei o sangue para que esse feito pudesse ser alcançado. Por isso, agradeço às pessoas que me ajudaram no dia da prova seletiva de mestrado do PPGFIS-UFPR. Ao meu pai, Claudio, que como um piloto "foguetinho" conseguiu dobrar o espaço-tempo e fez com que eu chegasse a tempo no local do teste. À Fabiana, que mesmo por telefone conseguiu ajudar a abaixar minha adrenalina. Agradeço em especial à Maiara, Luana e Gisele que me socorreram quando cheguei no centro politécnico e me ajudaram nos curativos para que pudesse fazer a prova (Aqueles curativos da Barbie foram os responsáveis por conter meu sangramento, rs.). Ao Lucas, Marcelo e Henrique por me tranquilizarem pós-prova e me pagarem aquele refrigerante com dogão. Ao professor Márcio Bettega, então coordenador, por me deixar fazer a prova, mesmo todo sujo e abalado. Ao Leandro, secretário do programa pela torcida e por todo o apoio ofertado nesse período turbulento. Novamente à minha orientadora, professora Lucimara pela ligação feita depois da prova para ajudar a me tranquilizar. À minha mãe, Ana, que me acalmou quando cheguei em casa e disse que tudo ia dar certo. E a todos os outros que contribuíram de alguma forma para que esse dia em especial pudesse ser finalizado com aquilo que vinha me preparando desde que entrei no curso de bacharelado em física na UFPR. Com certeza vocês marcaram esse dia, e sem essa ajuda eu não conseguiria ter ingressado ao programa. Mesmo abalado fisicamente e psicologicamente, o suporte e apoio foi decisivo no resultado final.

Então, *Don't Panic*, pois não importa o que aconteça... vai dar tempo. Pregue a paz e tudo acabará em pizza! Tenha amigos, tenha tudo!

Meus sinceros agradecimentos.

RESUMO

Poli(3,4-etilenodioxitiofeno):poli(estireno sulfonado), PEDOT:PSS, é um compósito polimérico capaz de substituir o óxido de índio dopado com estanho (ITO) como eletrodo transparente em dispositivos eletrônicos. No entanto, os filmes de PEDOT:PSS apresentam condutividades com duas ordens de grandeza a menos que o ITO, fato que se apresenta como um grande desafio na busca por dispositivos orgânicos livres do ITO. Apesar do PEDOT ser um bom condutor, os filmes de PEDOT:PSS normalmente não conseguem explorar todas as propriedades elétricas do PEDOT pelo fato de apresentar PSS em sua composição. O PSS é um polímero isolante, adicionado para promover estabilidade da dispersão em água. A fim de aumentar a performance elétrica do PEDOT e superar as limitações isolantes, o presente trabalho propõe a utilização de filmes finos feitos do material compósito de óxido de grafeno (GO) e PEDOT:PSS em uma dispersão aquosa, seguido de um tratamento com etilenoglicol (EG) nos filmes secos. Observa-se um aumento de duas ordens de grandeza nos valores de condutividade, bem como os aumentos significativos na transmitância na região do espectro visível, e na hidrofobicidade dos filmes, decorrentes da retirada do PSS. Além disso, foi investigada a estabilidade mecânica dos filmes em um substrato de PET através de ciclos de torção e medidas elétricas. A razão mássica ótima para esse compósito é de 0,058 de GO/PEDOT, promovendo maior condutividade elétrica pelo fato das cadeias do PEDOT se orientarem de melhor forma, provado pelos espectros das espectroscopias de Auger Ressonante e NEXAFS. O tratamento com EG remove parte do PSS dos filmes, diminuindo tanto a rugosidade quanto a espessura, razões essas que contribuem com o aumento da condutividade e transmitância. Medidas em baixa temperatura foram realizadas e o modelo de Mott VRH foi aplicado, mostrando que a condução ocorre em 3 dimensões (3D) e que o tratamento com solvente aumenta a condutividade característica e diminui a energia de ativação de *hopping*, não alterando a temperatura característica. Isso indica que o tratamento com EG promove a diminuição do tempo de transferência de carga e resistividade.

Palavras-chave: PEDOT:PSS. Óxido de Grafeno. Eletrodo. Transmitância. Condutividade. Estabilidade. Flexibilidade. Ordenamento.

ABSTRACT

Poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate), PEDOT:PSS, is a polymeric composite that can substitute indium tin oxide (ITO) as transparent electrode in electronic devices. However, PEDOT:PSS films have conductivities two orders of magnitude lower than ITO, which is still the main challenge in the achievement of ITO-free organic devices. Even PEDOT being a good conductor, PEDOT:PSS films have not the full electrical performance of PEDOT because of PSS, an insulator polymer added to provide water solubility. To enhance PEDOT electrical performance and overcome the insulator limitations, we prepared thin films based on graphene oxide (GO) aqueous dispersion and PEDOT:PSS solution by drop casting this mixture on substrates followed by a treatment on dried films with ethylene glycol (EG). An increment of two orders of magnitude in conductivity values was observed as well as increase in transmittance at visible region and in hydrophobicity of GO:PEDOT:PSS thin films due to partial removal of PSS. It was further investigated the films mechanical stability on PET substrates by torsion cycle and electrical measurements. Mass ratio equal to 0.058 of GO/PEDOT provides higher electrical conductivity due to higher chains orientation of PEDOT probed by NEXAFS and Resonant Auger Spectroscopy measurements, and EG treatment also decreased the roughness and thickness of thin films, which promoted increment in conductivity and light transmittance. Low temperature electrical measurements and application of Mott Variable Range Hopping (VRH) model showed that the conduction occurs in three dimensions (3D) and the solvent treatment increases the characteristic conductivity and decreases the activation hopping energy, remaining almost unchanged the characteristic temperature. It indicates that EG treatment promotes a decrease in charge transfer time and resistivity.

Keywords: PEDOT:PSS. Graphene Oxide. Electrode. Transmittance. Conductivity. Stability. Flexibility. Ordering.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

1	Célula solar de 4 junções múltiplas produzida pela SOITEC, atingindo 44,7% de eficiência sob iluminação de 297 sois [15].	23
2	Aplicações de OPV's. À esquerda: <i>Optree</i> da empresa SUNEW instalada no rock in rio 2017. É uma árvore cujas folhas são de OPV's, e geram energia para carregar celular [23]. À direita: estação tubo de ônibus no campus centro politécnico da UFPR em Curitiba-PR coberta com OPV's para estudo de aplicação dos dispositivos.	25
3	Exemplos de polímeros condutores: (a) poliacetileno, (b) politiofeno e (c) poli(p-fenileno vinileno). Observe a alternância de ligações ao longo da cadeia polimérica. Adaptada de [32].	28
4	A figura representa a ligação dupla entre átomos de carbono. Os orbitais p_z são perpendiculares ao plano e formam as ligações fracas π . Já os orbitais híbridos sp^2 se sobrepõem e formam a ligação σ . Adaptada de [34].	28
5	A figura representa os níveis de energia de um diagrama de orbital molecular de uma ligação dupla entre átomos de carbono. Adaptada de [34].	29
6	(a) Representa a formação de bandas de energia em polímeros conjugados; (b) Representa as densidades de estados de energia localizados no HOMO e LUMO através de uma distribuição Gaussiana. Adaptada de [35].	30
7	Estrutura química do PEDOT:PSS. Os colchetes representam a estrutura de repetição polimérica.	31
8	A figura representa as estruturas químicas dos alótropos de carbono, sendo (a) Diamante; (b) Grafeno; (c) Grafite; (d) Fulereno C_{60} ; (e) Nanotubo de Carbono. Adaptada de [40].	33
9	A figura representa a estrutura da folha bidimensional do grafeno e sua ligação de forma hexagonal, como um favo de mel.	35
10	A figura representa diferentes alótropos formados a partir da folha de grafeno (a): (b) Fulereno; (c) Nanotubo de Carbono; (d) Grafite. Adaptada de [44].	35
11	A figura representa as estruturas químicas de (a) Etilenoglicol; (b) Dimetilsulfóxido; (c) Dimetilformamida.	38
12	Representação das microestruturas de (a) polímero semicristalino; (b) agregados desordenados; (c) filme completamente amorfo. Adaptado de [60].	39
13	A figura representa um esquema didático para explicar a condutividade por <i>hopping</i> em 0 K. E_f é a energia do nível de Fermi, R é a distância de <i>hopping</i> e W é a energia de ativação [61].	41
14	A figura representa uma estrutura a fim de exemplificar a arquitetura de um dispositivo fotovoltaico orgânico estruturado em bicamada.	43

15	A figura a esquerda representa uma célula unitária do ITO. A figura a direita representa as medidas de resistência de folha em função do número de ciclos de torção do ITO e do PEDOT:PSS. Adaptada de [65].	44
16	Instrumentação básica de uma estrutura para medição de espectroscopia de fotoelétrons. Adaptada de [71].	47
17	Típico espectro de XPS de um sólido. Adaptada de [71].	47
18	Rendimentos de fótons de raios X e de elétrons Auger em função do número atômico dos elementos para o nível eletrônico K. Adaptada de [71].	48
19	Princípio do método CHC e as proporções esperadas entre as contribuições de Auger Normal e Ressonante. Adaptada de [71].	50
20	Espectro de fotoabsorção indicando a região de NEXAFS e de EXAFS. Adaptada de [71].	53
21	Esquemáticos dos métodos de detecção via transmissão e TEY.	53
22	Esquemático da dependência angular de uma molécula diatômica para o caso de dois ângulos de incidência diferentes (perpendicular à esquerda e rasante à direita.) Adaptada de [72].	54
23	Esquemático da obtenção do óxido de grafeno a partir da oxidação da grafite. Adaptada de [40].	57
24	Esquemático para resumir o procedimento experimental desde a deposição do material compósito até o tratamento com o solvente orgânico.	60
25	Desenho esquematizando os pontos principais do equipamento AFM. Adaptada de [53].	61
26	Desenho esquematizando os vetores usados na equação de Young e os diferentes casos de hidrofobicidade. Adaptado de [73].	63
27	A figura ilustra a técnica de medição a quatro pontas da resistência de folha. I representa a corrente e V a tensão. l é o comprimento do filme, t é a espessura e d é a distância que separa as pontas. Adaptada de [53].	67
28	A figura ilustra (a) o aparato experimental para realizar o ciclo de torção e (b) a deflexão controlada de 45° do PET.	69
29	A foto exibe o aparato experimental para a realização das medidas elétricas variando a temperatura. O número 1 refere-se à bomba de vácuo. 2 é o tubo metálico a ser mergulhado no nitrogênio líquido no recipiente 3.	69
30	As fotos ilustram (a) os terminais elétricos a serem conectados nos eletrodos de FTO das amostras e o termopar e (b) uma amostra medida sem ser submetida ao vácuo com toda a umidade presente congelada ao entrar em contato com o nitrogênio líquido. . .	70
31	A figura a esquerda apresenta as fotografias dos filmes de (A) GO puro; (B) GO:PEDOT:PSS 1%, (C) 5% e (D) 10%. A figura da direita apresenta os gráficos das transmitâncias em função dos comprimentos de onda.	71
32	Imagens de MEV dos filmes de (a) GO:PEDOT:PSS 1%, (b) GO:PEDOT:PSS 5% e (c) GO:PEDOT:PSS 10%.	72

33	Imagens de AFM dos filmes de GO:PEDOT:PSS 1%, GO:PEDOT:PSS 5%, GO:PEDOT:PSS 10% e dos filmes puros de GO e PEDOT:PSS.	73
34	À esquerda encontram-se os espectros Raman para as amostras puras de GO e PEDOT:PSS e também para as contendo 1%, 5% e 10% de PEDOT:PSS. À direita, exemplifica-se a diferença estrutural entre benzoide e quinoide para a molécula de PEDOT. A linha pontilhada serve como referência para ver a banda transladada. . . .	74
35	Espectros de NEXAFS dos filmes de GO:PEDOT:PSS 1%, 5%, 10% e do filme puro de PEDOT:PSS.	75
36	Representação esquemática da orientação dos anéis de tiofeno perpendiculares ao substrato.	76
37	Espectro RAS do S $KL_{2,3}L_{2,3}$ para as amostras de PEDOT:PSS puro e GO:PEDOT:PSS 1, 5 e 10 %. Os espectros mostram energias selecionadas do fóton em 2472 eV, 2473,2 eV e 2496,5 eV.	77
38	O gráfico mostra o tempo de transferência de carga e a resistividade em função do volume de PEDOT:PSS nos materiais compósitos.	79
39	Filmes do material compósito GO:PEDOT:PSS 5%. À esquerda encontra-se o material sem tratamento com EG, enquanto o tratado é o da direita.	81
40	Espectro de transmitância obtido para as amostras com e sem tratamento com EG. . .	81
41	Fotos dos filmes durante o experimento para analisar o ângulo de contato dos filmes. Acima encontra-se o filme sem tratamento, enquanto a figura de baixo mostra o filme após a interação com etilenoglicol.	82
42	Espectro de absorção para a água utilizada na última parte do tratamento com EG, contendo as bandas do PSS e indicando que esse polímero é removido com o tratamento. .	83
43	Foto dos filmes tratado (esquerda) e não tratado (direita) após serem mergulhados em água.	83
44	Gráfico da resistência de folha dos diferentes volumes de material depositado (μL) em função da transmitância em 550 nm.	85
45	Resistência de folha em função do número de ciclos de torção dos materiais poliméricos. .	86
46	Imagens das amostras sem tratamento com solvente obtidas pela técnica de AFM. (A) e (C) são as imagens topográficas $5 \times 5 \mu m^2$ e $2 \times 2 \mu m^2$ respectivamente. (B) e (D) são as imagens de fase $5 \times 5 \mu m^2$ e $2 \times 2 \mu m^2$ respectivamente.	87
47	Imagens das amostras tratadas com EG obtidas pela técnica de AFM. (A) e (C) são as imagens topográficas $5 \times 5 \mu m^2$ e $2 \times 2 \mu m^2$ respectivamente. (B) e (D) são as imagens de fase, $5 \times 5 \mu m^2$ e $2 \times 2 \mu m^2$ respectivamente	88
48	Imagens das amostras de GO:PEDOT:PSS 5% obtidas pela técnica de MET. (A) e (B) são as imagens dos filmes sem tratamento com solvente. (C) e (D) são as imagens dos filmes tratados com EG.	89
49	Espectros NEXAFS do enxofre 1s para as amostras (a) sem tratamento e (b) tratado com EG.	90

50	Espectros de decaimento Auger da camada $KL_{2,3}L_{2,3}$ do enxofre para a) filme sem tratamento e b) filme tratado com EG. Esses espectros foram usados para calcular os tempos de transferência de carga.	91
51	Espectros Raman dos filmes sem tratamento e tratado com etilenoglicol.	93
52	Gráficos de corrente em função da tensão aplicada em filmes de GO:PEDOT:PSS 5% sem tratamento com EG para as temperaturas de -123 °C e 20 °C.	93
53	Curva de $\ln(\sigma)$ em função de $(1/T)^{1/4}$ obtida pelo ajuste dos dados experimentais. . .	94
54	Mecanismo proposto para justificar os ganhos de transmitância e valores de condutividade elétrica para os filmes de GO:PEDOT:PSS 5% tratados com etilenoglicol. . . .	96

LISTA DE TABELAS

1	Classificações do decaimento via elétrons Auger e suas principais características. Adaptada de [71].	49
2	A tabela apresenta as diferentes nomenclaturas dos materiais compósitos, bem como o volume estabelecido de GO e os volumes adicionados de PEDOT:PSS. A tabela ainda exibe o volume final dos materiais e a razão mássica entre GO e PEDOT.	58
3	Áreas da região dos picos calculados para as transições π^* (2472 eV) observadas no espectro NEXAFS S1s do PEDOT.	77
4	A tabela apresenta a energia de ativação, temperatura e condutividade características para as amostras de GO:PEDOT:PSS 5% tratada e não tratada com EG calculadas com base no modelo de Mott-VRH.	94

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AFM	Microscopia de Força Atômica
CNPEM	Centro Nacional de Pesquisas em Energia e Materiais
EDOT	3,4-etilenodioxitiofeno
EG	Etilenoglicol
E_g	Energia de Banda Proibida
EV	Elétron-volt
FTO	<i>Fluorine doped Tin Oxide</i> (Óxido de Estanho dopado com Fluor)
GO	Óxido de Grafeno
GWp	Giga Watt Pico
HOMO	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i> (Orbital Molecular mais alto ocupado)
ITO	Óxido de Índio Dopado com Estanho
KWh	Quilo Watt Hora
LNLS	Laboratório Nacional de Luz Síncrotron
LUMO	<i>Lowest Occupied Molecular Orbital</i> (Orbital Molecular mais baixo desocupado)
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
NEXAFS	<i>Near Edge X-ray Absorption Fine Structure</i>
OLED	Diodo Emissor de Luz Orgânico
OPV	Dispositivo Fotovoltaico Orgânico

PEDOT	Poli(3,4-etilenodioxitiofeno)
PEDOT:PSS	Poli(3,4-etilenodioxitiofeno):poli(estireno sulfonado)
PSS	Poli(estireno sulfonado)
PET	Poliestireno tereftalato
PPM	Partículas por milhão
RAS	<i>Resonant Auger Spectroscopy</i>
rGO	Óxido de Grafeno Reduzido
TPa	Tera Pascal
TW	Tera Watt
UPS	<i>Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy</i>
UV-Vis	Ultravioleta-Visível
VRH	<i>Variable Range Hopping</i>
W	Watt
XAS	<i>X-ray Absorption Spectroscopy</i>
XPS	<i>X-ray Photoelectron Spectroscopy</i>

LISTA DE SÍMBOLOS

\AA	Ångström
σ_0	Condutividade Característica
CO_2	Dióxido de Carbono
U\$	Dólar
$^{\circ}\text{C}$	Grau Celsius
CH_4	Metano
ρ	Resistividade
$\Omega\ \square^{-1}$	Ohm por Quadrado
π^*	Orbital molecular sigma anti-ligante
π	Orbital molecular sigma ligante
σ^*	Orbital molecular sigma anti-ligante
σ	Orbital molecular sigma ligante
$\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$	Unidade de condutividade térmica
$\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$	Unidade de mobilidade de carga
τ_{CT}	Tempo de transferência de carga

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	20
1.1	UM BREVE PANORAMA HISTÓRICO	22
1.2	AS CÉLULAS SOLARES E MOTIVAÇÃO DO ESTUDO	23
2	CONCEITUALIZAÇÃO	27
2.1	POLÍMEROS CONJUGADOS	27
2.1.1	PEDOT:PSS	31
2.2	O CARBONO E SEUS ALÓTROPOS	33
2.2.1	Grafeno e Óxido de Grafeno	34
2.3	MATERIAIS COMPÓSITOS	36
2.4	SOLVENTES POLARES	38
2.5	O TRANSPORTE DE CARGAS E O MODELO DE MOTT-VRH	39
2.6	DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS ORGÂNICOS E SEUS CONSTITUINTES	42
2.6.1	O Problema do ITO	43
2.7	COMO MELHORAR A CONDUTIVIDADE DO PEDOT:PSS	44
2.8	RADIAÇÃO SÍNCROTRON E ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS	46
2.8.1	Espectroscopia de Elétrons Auger	47
2.8.2	Método <i>Core-Hole Clock</i> CHC	49
2.9	ESPECTROSCOPIA DE FOTOABSORÇÃO DE RAIOS X	52
3	PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	56
3.1	OBTENÇÃO DO ÓXIDO DE GRAFENO A PARTIR DA OXIDAÇÃO DA GRAFITE	56
3.2	OBTENÇÃO DAS DIFERENTES RAZÕES MÁSSICAS	58
3.3	PREPARO DOS FILMES POLIMÉRICOS	59
3.3.1	Deposição	59
3.3.2	Tratamento com Etilenoglicol	59
3.4	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	60
3.4.1	Microscopia de Força Atômica	60
3.4.2	Microscopia Eletrônica de Varredura	62
3.4.3	Microscopia Eletrônica de Transmissão	62
3.4.4	Medidas de Molhabilidade	63
3.4.5	Espectroscopia Raman	64
3.4.6	Espectroscopia Ultravioleta-Visível	64
3.4.7	Espectroscopia de Elétrons Auger e NEXAFS	65
3.4.8	Medida de Resistência de Folha: Quatro Pontas	66

3.4.9	Ciclos de Torção	68
3.4.10	Medidas Elétricas com Variação de Temperatura	69
4	DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	71
4.1	A MELHOR RAZÃO MÁSSICA	71
4.1.1	Transmitância e Morfologia	71
4.1.2	Mudanças a Nível Molecular	73
4.1.2.1	Tempo de Transferência de Carga e Resistividade	78
4.2	TRATAMENTO COM ETILENOGLICOL E RETIRADA DO PSS	80
4.2.1	Mudanças Morfológicas	87
4.2.2	Mudanças a Nível Molecular	90
4.2.3	Modelo de Mott-VRH Aplicado às Medidas a Baixa Temperatura	92
4.2.4	Mecanismo Global	95
5	CONCLUSÃO	98
6	TRABALHOS FUTUROS	100
	REFERÊNCIAS	101
	APÊNDICES	107
	Apêndice A	108
	Apêndice B	116

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

A população mundial em maio de 2019 atingiu 7,705 bilhões de pessoas, praticamente o dobro desde a década de 1970 [1]. Associado a isso, o consumo de energia também sofreu aumentos consideráveis. O desenvolvimento socioeconômico, juntamente com o tecnológico, requer o aprimoramento das fontes de energias disponíveis para suprir as necessidades da população. As energias renováveis representam uma fatia de 9 % entre fontes que se dividem em carvão (30 %), gás natural (23,7 %), energia nuclear (4,4 %) e petróleo (32,6 %). A construção de energia renovável está em constante processo de ascensão, podendo ser divididas em hidroelétrica (73,5 %), eólica (13,4 %), biomassa e geotérmica (9,6 %) e solar (3,5 %) [2]. Ainda são fatias pequenas, mas aos poucos a tendência é que as atuais fontes venham sendo substituídas pelas renováveis.

Além das fontes mais utilizadas atualmente poderem se esgotar, elas podem trazer problemas ambientais, pois a utilização de muitas delas, como o petróleo e o carvão, aumentam a quantidade de gases potenciais do efeito estufa, como o dióxido de carbono (CO_2) por exemplo. Em uma estatística feita pela *NOAA Earth System Research Laboratory*, a concentração de CO_2 na atmosfera subiu de 315 ppm em 1957 para 414 ppm em 2019 [3], sendo que do antigo milênio para o atual, a temperatura média na superfície terrestre aumentou em aproximadamente 1°C . Caso essa tendência permaneça, as temperaturas poderão subir de 3°C a 5°C aproximadamente até o ano de 2100 [4].

A crise econômica e ecológica requer que o desenvolvimento tecnológico foque em uma redução de preços e de impactos ambientais, para que o desenvolvimento sustentável seja acessível à população em geral. O consumo energético global atual é de aproximadamente 18 TW ano, com projeção de alcançar 28 TW ano até 2050 em detrimento do aumento populacional e desenvolvimento econômico [5]. Além dos riscos citados, fontes esgotáveis como o petróleo podem acarretar em problemas políticos e de guerras iminentes pelo fato do valor agregado a esse produto ser muito alto e de grande importância para as potências mundiais. Para diminuir o avanço dos problemas políticos, se faz necessária a renovação, potencialização e versatilidade

das fontes energéticas, alcançadas através da pesquisa e desenvolvimento de fontes alternativas.

Quanto aos problemas ambientais, é interessante acabar com as emissões de CO₂ na atmosfera através de fontes energéticas com as menores pegadas de carbono possíveis. A quantidade de energia bruta disponível entre as fontes alternativas de energia são [2]: Eólica: 2-4 TW ano; Marés/Correntes oceânicas: 2 TW ano; Hidroelétrica: 4,6 TW ano; Biomassa: 5-7 TW ano; Geotérmica: 9,7 TW ano; Solar: 36000 TW ano.

Assim, a capacidade de geração de energia solar no globo terrestre é a maior das fontes energéticas livre de carbono, sendo os maiores desafios em coletar e armazenar essa energia disponível, até mesmo porque não se pode ter a mesma captação em diferentes pontos do globo, visto que a incidência do sol não é homogênea em todos os lugares.

A energia solar pode se apresentar em dois tipos: a térmica e a fotovoltaica. A primeira pode ser obtida através de um sistema de espelhos que atuam como concentradores da radiação que depois irão converter a energia térmica em energia elétrica. Ou também pode ser utilizada de forma mais econômica em residências, hotéis e empresas, que através da instalação de coletores, podem aquecer a água de chuveiros, piscinas, ambientes e até mesmo em processos industriais. O sistema de operação é simples, visto que ao coletar a energia térmica solar, ela será transferida para água ou óleo que esteja presente nos painéis afim de aquecê-los e utilizá-los como fonte de calor [6].

Já a fotovoltaica corresponde ao sistema capaz de gerar energia elétrica através das chamadas células fotovoltaicas. As células fotovoltaicas são geralmente montadas em módulos ou painéis solares fotovoltaicos e são capazes de transformar a radiação solar diretamente em energia elétrica através do chamado “efeito fotovoltaico”, presente em diversos materiais. Os painéis fotovoltaicos são versáteis e apresentam diferentes tipos de montagens e especificações. Associados à engenharia e arquitetura, eles podem ser amplamente utilizados afim de deixar os ambientes estilizados com diferentes cores e formatos, além do auxílio na produção de energia limpa e sustentável. Os painéis podem ser fixados em fachadas de prédios, janelas ou em diferentes superfícies dependendo do tipo de painel fotovoltaico utilizado, como será exemplificado no decorrer do texto.

O Brasil tem um alto potencial de geração de energia fotovoltaica em razão da sua posição no globo terrestre, sendo a região central a mais capaz. A região entre Brasília e o estado da Bahia tem o total de geração de energia anual de aproximadamente 1753 kWh [7]. No ano de 2018, o Brasil instalou a quantidade de painéis que corresponde a geração de 2,5 GWp [8]. E o mundo seguiu um padrão ascendente de instalação, visto que o preço dos painéis fotovoltaicos veio a diminuir. Por exemplo, para os painéis inorgânicos de silício, decaiu de U\$ 76/watt em 1977 para U\$ 0,30/watt de 2015, resultado do desenvolvimento industrial dessa tecnologia.

1.1 UM BREVE PANORAMA HISTÓRICO

O Mundo nunca para de mudar. A cada momento algo novo surge, evolui ou melhora. A comunicação fica mais rápida, os aparelhos menores, mais potentes e inteligentes. Busca-se cada vez mais uma produção mais eficiente e sustentável. Todos os dias surgem novas formas para nos conectarmos, nos locomovermos e termos melhorias na nossa qualidade de vida. Cientistas, artistas, arquitetos, engenheiros entre tantos outros profissionais pensam a todo momento em como utilizar a tecnologia para melhorar tudo que usufruímos e que nos cerca. A revolução é constante, tanto nas empresas quanto nas casas e nos objetos, que não para de mudar e melhorar tudo que fazemos e consumimos. Isso só é possível graças à inovação e aos estudos destinados à tecnologia e sustentabilidade dentro das universidades, centros de pesquisa e empresas. A nanotecnologia, aliada ao desejo de crescimento sustentável das cidades e das empresas, auxilia nesse desenvolvimento e aprimoramento do que a sociedade vem utilizando.

As células solares foram desenvolvidas conforme as pesquisas e surgimento de novas tecnologias foram acontecendo. Em 1839, o efeito fotovoltaico foi descoberto pelo físico francês Alexandre-Edmond Becquerel. Esse efeito, basicamente, consiste em gerar tensão e/ou corrente elétrica quando certo material é exposto à radiação eletromagnética [9]. Com esse efeito descoberto, em 1883 Charles Fritts construiu a primeira célula solar, composta pelo semicondutor selênio e camadas finas de ouro para formar as junções, atingindo 1 % de eficiência [10].

Como meio para explicar a absorção de fótons levando em consideração a frequência da luz incidente, Albert Einstein em 1905 alegou que a luz, além de ser uma onda eletromagnética, é constituída por "pacotes", também chamados de quanta de energia, comumente conhecidos por fótons. Essa explicação foi crucial para entender o princípio fotoelétrico descoberto em 1887 por Heinrich Hertz quando estudava a produção de descargas elétricas entre duas superfícies metálicas sob diferença de potencial, e observou que uma faísca em uma das placas produzia uma faísca secundária na outra. Ele ainda observou que o fenômeno não era de natureza eletrostática, mas sim apenas por conta da interação do material com a luz ultravioleta, e que a luz poderia gerar faíscas. Então, de acordo com Einstein, um quantum de luz transfere toda a sua energia a um único elétron, independentemente da existência de outros quanta de luz, e isso depende da função trabalho do material [11].

Na década de 30, Walter Schottky e Neville Mott, além de outros cientistas, desenvolveram teorias envolvendo metais e semicondutores, que podiam explicar os desdobramentos energéticos das junções entre esses materiais, o que auxiliaria na interpretação e discussão dos fenômenos envolvidos na construção dos dispositivos fotovoltaicos [12]. Já em 1946 o engenheiro americano Russel Shoemaker Ohl patenteou uma célula solar moderna, sob patente de número US 2402662, a qual chamou de Dispositivo Sensor de Luz "*Light Sensitive Device*". O dispositivo era constituído de silício de alta pureza fundido e comprimido, revestido com ródio, cuja solda era composta por chumbo-estanho. A patente reivindicou o método de obtenção

do dispositivo, bem como o princípio de funcionamento em forma de diodo retificador que quando iluminado, apresenta uma fotocorrente detectável. Porém, a eficiência era muito baixa, e através das pesquisas do químico norte americano Calvin Fuller, atingiram a eficiência de 6% de fotoprodução através de um processo de dopagem do silício [13].

Já na década de 50, A Bell Labs começou a produzir células solares para aplicação aeroespacial, demonstrando pela primeira vez a aplicabilidade das células inorgânicas de silício. Contemporaneamente, observou-se o crescimento dos estudos das junções p-n, possibilitando o crescimento da produção de dispositivos baseados em germânio [14]. Em 2014, a SOITEC atingiu a eficiência de 44,7 % com uma junção múltipla de 4 células solares sob iluminação correspondente de 297 sóis [15]. Esse dispositivo é o mostrado na figura 1.

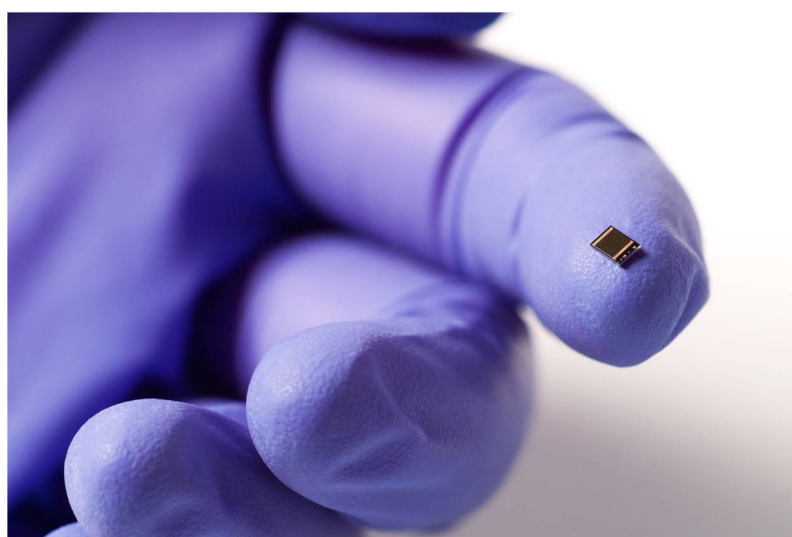


Figura 1 – Célula solar de 4 junções múltiplas produzida pela SOITEC, atingindo 44,7% de eficiência sob iluminação de 297 sóis [15].

1.2 AS CÉLULAS SOLARES E MOTIVAÇÃO DO ESTUDO

O princípio de funcionamento da célula solar basicamente se encontra em absorver a luz incidente, criar um éxciton (par elétron-buraco), difundi-lo até uma interface, dissociá-lo e coletá-lo nos respectivos eletrodos.

As células solares são divididas em 4 gerações [16]:

- 1ª geração: Células de silício monocristalino;
- 2ª geração: Células de Silício amorfo e policristalino, a base de Telureto de Cádmio (CdTe), e as de Cobre-Índio-Gálio-Selênio (CIGS);
- 3ª geração: Nanocristais, células sensibilizadas por corantes, células de polímeros;

- 4ª geração: Células híbridas (cristais inorgânicos em uma matriz polimérica)

As primeiras gerações de células solares são ditas inorgânicas e são os dispositivos mais utilizados atualmente pelo fato da eficiência ser relativamente alta, e da tecnologia ser bem estabelecida. O material amplamente utilizado em sua composição é o silício policristalino, pois apesar de ter níveis inferiores de cristalinidade, o seu preparo é mais simples e barato [17]. O silício é abundante e não tóxico, com bom tempo de funcionamento e estabilidade. Apesar de ser abundante, não se encontra silício purificado no meio ambiente. Para construir o painel fotovoltaico, o silício deve ter um alto grau de purificação, acima de 99%, algo que requer muitos processos químicos e que acabam deixando muita pegada de carbono no decorrer da fabricação. Isso porque defeitos estruturais são cruciais na hora do funcionamento do painel fotovoltaico, visto que afetam na mobilidade das cargas, diminuindo a eficiência [18].

Schockley e Queisser demonstraram que existe um limite de eficiência para os painéis solares, em detrimento dos valores de energia da banda proibida (*band gap*). O limite é de 33% de eficiência para materiais com o *band gap* em torno de 1,2-1,3 eV, valor que corresponde ao silício (que apresenta um *band gap* indireto) [19]. O recorde de eficiência registrado em laboratório foi de 25,6 % [20].

A fim de aumentar a eficiência, começou-se a estudar as células de junção múltipla. O tipo de junção é capaz de aumentar a absorção de luz por conta do desdobramento dos valores de *band gap*. Para 4 a 6 junções, pode-se atingir eficiências de 45%, sendo que para infinitas junções, atinge-se o limite termodinâmico de 85 % (porém inviável tanto economicamente quanto em termos de produção) [21].

Os dispositivos inorgânicos, apesar de apresentarem diversas vantagens, também contam com problemas em sua aplicabilidade. Os painéis são pesados e rígidos, construídos em cima de vidro, dificultando o transporte e aplicação em diferentes superfícies. Além disso, com a alta taxa de crescimento populacional e desenvolvimento tecnológico, pode-se fazer um cálculo rápido considerando a iluminação solar de 1000 W/m² 12 h por dia, com uma eficiência de 10% em conversão de potência. Caso a projeção de consumo de 30 TW ano até o ano de 2050 seja mantida e a célula solar seja a única fonte de energia a ser utilizada, necessitaria da produção de 320000 km² até 2050, aproximadamente 20 km² por dia de painéis fotovoltaicos, algo que só seria possível imprimindo essa tecnologia [5].

Por esse motivo, o desenvolvimento de células solares impressas se faz necessária, e dentre as classificações de gerações, elas se encontram na 3ª. Os dispositivos a base de polímeros, também chamados de dispositivos fotovoltaicos orgânicos (OPV), têm o mesmo princípio de funcionamento descrito acima. Os OPV's são leves e flexíveis, e apresentam diversos métodos de fabricação. Como exemplo, pode-se citar o de rolo-para-rolo, amplamente utilizado na indústria. Ele consiste em uma espécie de impressão das camadas, constituídas de tintas poliméricas condutoras, em um substrato flexível, que pode passar de rolo para rolo como se fossem as da

indústria têxtil [22]. Os materiais são versáteis, bem como a aplicação em diversas superfícies (podendo ser curvas e não necessitando de bases estruturais reforçadas).

Os dispositivos orgânicos, por serem flexíveis, podem ser carregados com as pessoas, e têm aplicações que podem servir tanto em fachadas de prédios quanto para carregadores de eletrônico portáteis. Como exemplo de aplicação, veja a figura 2, que mostra uma árvore de dispositivos orgânicos instalada no Rock in Rio de 2017 a fim de carregar os dispositivos eletrônicos de quem fosse ao evento [23]. Ainda, a figura mostra a estação tubo de ônibus (cartão postal da cidade de Curitiba) no campus centro politécnico da Universidade Federal do Paraná (UFPR) com OPV's instalados em sua superfície, a fim de determinar alguns parâmetros como eficiência em geração de energia e durabilidade dos painéis. O funcionamento, camadas constituintes e caracterização dos OPV's serão explicados nos capítulos subsequentes.



Figura 2 – Aplicações de OPV's. À esquerda: *Optree* da empresa SUNEW instalada no rock in rio 2017. É uma árvore cujas folhas são de OPV's, e geram energia para carregar celular [23]. À direita: estação tubo de ônibus no campus centro politécnico da UFPR em Curitiba-PR coberta com OPV's para estudo de aplicação dos dispositivos.

O desenvolvimento dessa tecnologia vem sendo estudado nos últimos anos, porém a eficiência desses dispositivos não alcançou valores que chamem a atenção do público em geral, em torno de 16% [24]. No entanto, não deve ser levado em conta apenas a eficiência. Deve-se analisar qual é o objetivo na aquisição de um desses painéis. Para carregar celulares, por exemplo, os valores de eficiência já são suficientes. Outro exemplo seria para iluminação ou operação de outros dispositivos que não requerem altos valores de eficiência. Então, falando-se em fonte alternativa de energia, o valor agregado a esses produtos é alto, e eles podem gradativamente auxiliar na diminuição do uso de energia de fontes que agredam diretamente o meio ambiente.

A fim de aumentar a eficiência, as células solares a base de perovskitas se mostram promissoras, com valores atingindo o limite de Shockley-Queisser em 1 década de estudo (enquanto o silício levou 40 anos), podendo ultrapassar esse limite por conta da também versatilidade tanto dos materiais utilizados quanto dos métodos de fabricação [25]. No entanto, os componentes desses dispositivos são instáveis e tóxicos, pois em sua maioria são constituídos por sal de chumbo. Os materiais apresentam muitos estados eletrônicos disponíveis e um *band gap* direto.

Pode-se dizer, ainda, que foi possível atingir altos valores de eficiência pelo *know how* adquirido desde os anos de 1883, tanto em dispositivos inorgânicos quanto em orgânicos.

Assim, o desenvolvimento das tecnologias de fontes alternativas de energia, em específico a energia fotovoltaica, busca através da engenharia, da física e da química, uma redução de custos e aumento de eficiência, mas também certa leveza e sustentabilidade para essa tecnologia ser acessível e ecologicamente amigável. Os OPV's apresentam essas características de geração de energia limpa e sem resíduos tóxicos ao meio ambiente e ao ser humano. Esses dispositivos ainda contam com aplicabilidade nas mais distintas superfícies, e com certas variedades de cores, tamanhos e formatos.

Um dos objetos de estudos dos OPV's é fabricar dispositivos livres de óxido de estanho dopado com índio (ITO), sendo comumente utilizado como eletrodo transparente. O ITO é um material condutor com resistência de folha em torno de $10 \Omega \square^{-1}$ e transmitâncias em torno de 90% de luz no espectro visível. Mas ele apresenta desvantagens tais como alto custo de produção, precursor pouco abundante na crosta terrestre (índio) e caráter cerâmico (não apresenta alta flexibilidade), características que limitam a utilização na eletrônica orgânica, visto que a quebra do eletrodo resulta em queda de eficiência e diminuição da vida útil dos dispositivos [26].

O presente estudo trata dessa problemática de buscar novos materiais que sejam flexíveis, condutores, orgânicos, ecológicos e abundantes. O texto discorre sobre a caracterização de um material a base de óxido de grafeno (GO) e poli(3,4-etilenodioxitiofeno) poliestireno sulfonado (PEDOT:PSS). O PEDOT é um polímero condutor, mas não dispersível em água. Para isso, adiciona-se PSS a fim de estabilizar a dispersão. No entanto, o PSS apresenta características isolantes, as quais atrapalham na condução dos portadores de carga na matriz polimérica.

Esse trabalho aponta que a mistura de GO com PEDOT:PSS em uma razão bem definida, faz com que a condutividade do compósito seja aumentada em até 2 ordens de grandeza. Essa mistura conta com maior quantidade de dispersão aquosa de GO (em volume) do que do polímero condutor (também disperso em água), barateando o produto final. O surpreendente, ainda, é que misturando o GO (com características isolantes) a uma matriz polimérica condutora, o material resultante fica mais condutor do que ele sem nenhuma espécie de tratamento [27]. Essas alterações ocorrem em detrimento de mudanças conformacionais da matriz polimérica em contato com as folhas de GO. Além de explicar os motivos pelos quais a condutividade do material compósito aumenta, ainda foi elaborado um método de tratamento através do solvente polar etileno glicol (EG), afim de retirar parcialmente o PSS e aumentar ainda mais a condutividade. Esse tratamento é responsável por um ganho de transmitância, condutividade e melhor ordenamento morfológico, além de manter as características de flexibilidade dos filmes. O material elaborado foi considerado um potencial substituto do ITO devido as características supracitadas.

Capítulo 2

CONCEITUALIZAÇÃO

2.1 POLÍMEROS CONJUGADOS

Define-se polímero como macromoléculas formadas por estruturas menores denominadas meros (ou monômeros), sendo assim compostas por várias unidades de repetição [28]. Esses materiais poliméricos são amplamente utilizados devido sua vasta aplicabilidade, processabilidade, estabilidade mecânica e leveza. Mesmo que na década de 1950 os polímeros viessem apresentando certo caráter semi-metálico e/ou semicondutor, ainda eram sinônimos de estruturas isolantes. Esse conceito foi alterado pelas pesquisas realizadas por Hideki Shirakawa, Edwin J. Louis, Alan G. MacDiarmid, Chwan K. Chiang e Alan J. Heeger, que em 1977 reportaram que o poliacetileno dopado com iodo conduz eletricidade devido a uma diminuição drástica da resistividade [29]. Alan Heeger, Alan MacDiarmid e Hideki Shirakawa foram laureados com o Prêmio Nobel de Química do ano 2000 pela "descoberta e desenvolvimento de polímeros condutores" [30]. Sabe-se ainda que a condutividade elétrica dos polímeros varia de isolantes ($\sigma < 10^{-10}$ S/cm) à metálica ($\sigma \approx 10^3$ S/cm), o que permite a aplicação em diversas áreas da eletrônica orgânica: transistores, diodos emissores de luz orgânicos (OLED's), células solares orgânicas, entre outros [31].

O que permite catalogar uma série de polímeros como conjugados (ou condutores) é a alternância de ligações duplas e simples entre os átomos consecutivos de carbono ao longo da cadeia polimérica. A figura 3 apresenta o poliacetileno, o politiofeno e o poli(p-fenileno vinileno) como exemplos de polímeros conjugados [32].

A camada de valência do carbono ($Z=6$) no seu estado fundamental é composta por 4 elétrons, visto que a sua distribuição eletrônica é $1s^2 2s^2 2p^2$. Então, ele apresenta 2 elétrons na camada 2s e mais 2 elétrons na camada 2p. Com isso, o carbono poderia fazer somente duas ligações covalentes pois apresenta dois elétrons desemparelhados no nível 2P. No entanto, é observado que o carbono efetua 4 ligações pois é tetravalente [33]. Para explicar a possível discrepância, foi desenvolvida a teoria de hibridização.

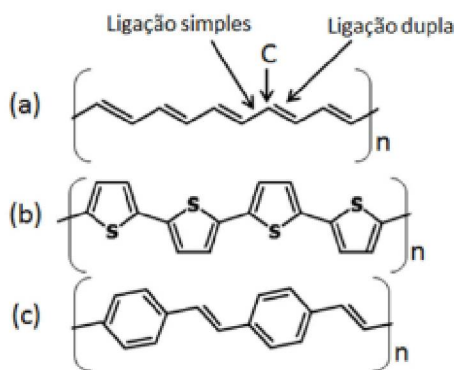


Figura 3 – Exemplos de polímeros condutores: (a) poliacetileno, (b) politiofeno e (c) poli(p-fenileno vinileno). Observe a alternância de ligações ao longo da cadeia polimérica. Adaptada de [32].

Como exemplo para essa teoria, considere o metano (CH_4), composto em que o carbono se liga a quatro átomos de hidrogênio através de ligações idênticas do tipo sigma (σ). De acordo com os princípios de ligação química, para que o carbono se ligue a 4 outros átomos, necessitaria de 4 elétrons desemparelhados, possível somente quando um elétron do orbital 2s é excitado para o orbital 2p. O conceito de hibridização então refere-se à combinação de orbitais atômicos incompletos. Os novos orbitais são denominados orbitais híbridos (hibridizados). Essa excitação leva a 3 diferentes estados de hibridização dos átomos de carbono: sp^3 , sp^2 ou sp , sendo o primeiro o mais comum, onde todos os elétrons participam de ligações covalentes simples [33].

Os polímeros conjugados apresentam a configuração eletrônica de menor energia onde os átomos de carbono se hibridizam com 3 orbitais do tipo sp^2 (três elétrons em ligação σ) e um orbital remanescente p_z perpendicular ao plano em que se encontram os outros orbitais sp^2 . Observe a figura 4, na qual está representada uma ligação dupla entre dois carbonos adjacentes. Na figura, dois orbitais sp^2 se sobrepõem paralelamente ao plano e formam a ligação do tipo σ , enquanto os orbitais p_z se ligam mais fracamente através da ligação do tipo π .

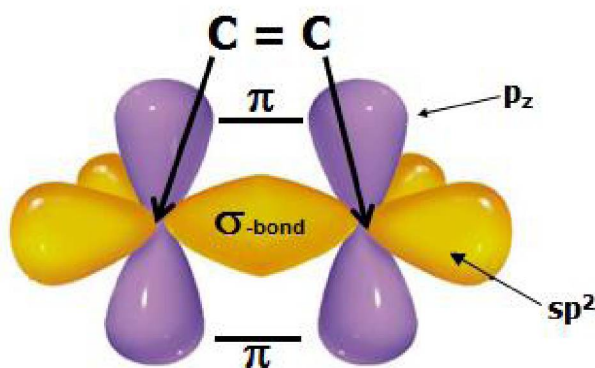


Figura 4 – A figura representa a ligação dupla entre átomos de carbono. Os orbitais p_z são perpendiculares ao plano e formam as ligações fracas π . Já os orbitais híbridos sp^2 se sobrepõem e formam a ligação σ . Adaptada de [34].

Isso ocorre porque os elétrons da ligação π estão deslocalizados, ou seja, não ficam restritos à região entre dois átomos, mas sim por toda a região da molécula caso haja uma cadeia.

As sobreposições das funções de onda podem ser construtivas ou destrutivas. A sobreposição construtiva dos orbitais participantes da ligação química produz um orbital denominado ligante. Por sua vez, a sobreposição destrutiva produz um orbital denominado anti-ligante representado por $*$ [34]. De forma geral, no estado fundamental o orbital ligante abriga 2 elétrons, enquanto o anti-ligante permanece vazio. Mas isso depende do preenchimento dos orbitais.

Observando a figura 5, pode-se ver que as ligações feitas pelos orbitais híbridos sp^2 (σ) apresentam fortes sobreposições, resultando em um deslocamento de energia entre os orbitais σ e σ^* (ligante e anti-ligante). Agora, pelo fato dos orbitais do tipo p_z serem perpendiculares ao plano, a sobreposição dos estados é reduzida. Isso acarreta em um menor deslocamento entre os orbitais π e π^* .

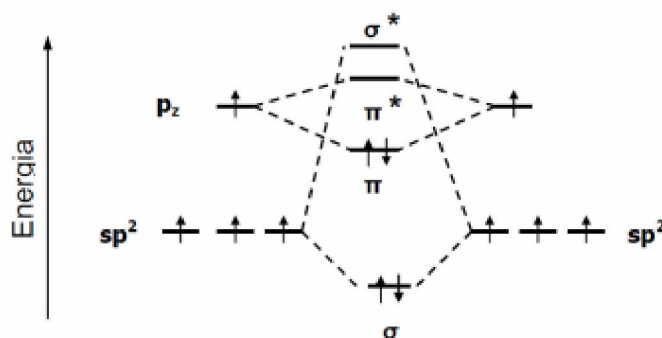


Figura 5 – A figura representa os níveis de energia de um diagrama de orbital molecular de uma ligação dupla entre átomos de carbono. Adaptada de [34].

Em termos comparativos, as estruturas de bandas do estado sólido podem servir para entender as interações entre os orbitais. A interação entre os orbitais π (tanto ligante quanto anti-ligante) apresentam uma certa distribuição de estados similar à essas estruturas. Denomina-se HOMO (do inglês, *Highest Occupied Molecular Orbital*) o orbital molecular ocupado de mais alta energia, e corresponde ao estado π ligante, sendo o equivalente à banda de valência. Associado ao orbital anti-ligante π^* denomina-se LUMO (do inglês *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) o orbital molecular desocupado de mais baixa energia, sendo o equivalente à banda de condução [35].

A diferença de energia entre o HOMO e o LUMO é o que se denomina energia de banda proibida (E_g), ou *band gap*. A maioria dos polímeros conjugados apresenta essa energia na faixa de 1 a 3 eV [31]. Assim, existe a possibilidade de transição eletrônica entre os orbitais ligante e anti-ligante através da absorção óptica, podendo haver emissão ou absorção de luz no espectro de luz visível.

Retomando o comparativo entre a teoria de bandas e esses orbitais, em semicondutores

inorgânicos a E_g é definida através da diferença entre o mínimo da banda de condução e o máximo da banda de valência. A diferença, no entanto, se encontra na estrutura dos materiais. Enquanto os inorgânicos apresentam periodicidade e cristalinidade bem definidas, os polímeros podem apresentar diferentes conjugações, tamanhos e distribuições distintas de cadeias e certa amorfia. Essas características podem afetar a a distribuição energética do HOMO e do LUMO [31].

Observando a figura 6, parte (a), vemos que se pegarmos uma estrutura e começarmos a analisar sua cadeia polimérica com N átomos de carbono, os orbitais ligante e anti-ligante vão ser os principais responsáveis pela formação do HOMO e do LUMO. Conforme aumenta o valor de N , as bandas de energia serão preenchidas com mais orbitais, assim, o alcance das bandas de energia cobertas por orbitais se espalha. Dessa maneira, o comprimento da banda de energia é finito, enquanto o número de orbitais moleculares pode ser muito maior, dando origem a uma distribuição. Ainda, pode-se notar que em materiais reais as interações moleculares devem ser levadas em conta. As moléculas não estão isoladas, mas sim interagindo entre si, sendo que o empilhamento resultante das sobreposições dos orbitais π pode aumentar o alcance das distribuições dos orbitais ligante e anti-ligante. Consequentemente, o empilhamento dos orbitais π pode facilitar a deslocalização intermolecular dos elétrons nesses orbitais, o que é decisivo para o transporte de cargas de longo alcance.

Por esse motivo, os orbitais HOMO e LUMO na verdade são representados por certa distribuição dos níveis discretos de energia ϵ_i , podendo ser degenerados ou não. À essa distribuição pode-se atribuir uma densidade de estados localizados de energia $N(\epsilon_i)$ [35]. A distribuição pode ser representada através de uma distribuição Gaussiana dos níveis de energia, e podem ser observadas na figura 6 parte (b).

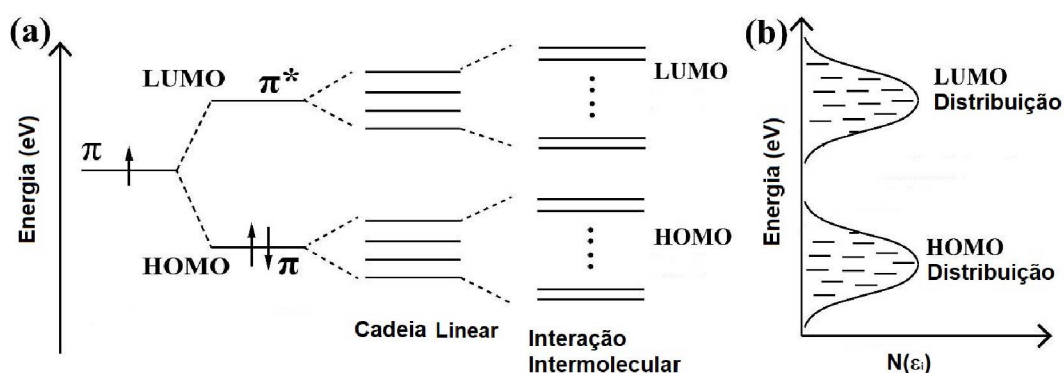


Figura 6 – (a) Representa a formação de bandas de energia em polímeros conjugados; (b) Representa as densidades de estados de energia localizados no HOMO e LUMO através de uma distribuição Gaussiana. Adaptada de [35].

2.1.1 PEDOT:PSS

Como explicado na seção anterior, muitos são os exemplos de polímeros conjugados: Poliacetileno, politiofeno, polifluoretano, polianilina, entre outros. Em especial, um polímero que detém uma vasta gama de aplicações devido suas propriedades semicondutoras e semi-transparentes é o PEDOT, cuja abreviação vem de poli(3,4-etilenodioxitiofeno) e a estrutura química encontra-se exemplificada na parte esquerda da figura 7, se tornou um sucesso pela sua possibilidade de formar dispersões. No entanto, pelas suas propriedades químicas, é necessário adicionar contra-íons em sua cadeia polimérica para que dispersões estáveis sejam formadas. Para tal, o poliestireno sulfonado (PSS), é adicionado ao composto afim de estabilizar a dispersão, formando o complexo polieletrólito PEDOT:PSS, estrutura vista na figura 7 [36]. O coloide em questão tem diversas aplicações, justamente pela diversidade dos métodos de deposição aos quais podem ser submetidos. Seu uso pode ser atribuído em diversos trabalhos que envolvam a eletrônica orgânica, tais como células solares, diodos emissores de luz e sensores de gás.

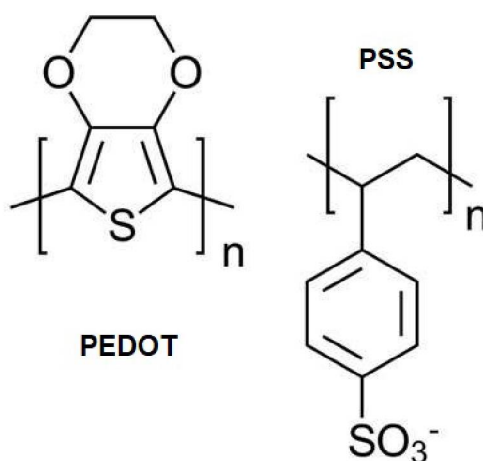


Figura 7 – Estrutura química do PEDOT:PSS. Os colchetes representam a estrutura de repetição polimérica.

Seung Hun Eom *et al.* [37] demonstraram justamente um estudo sobre uma célula solar em que a camada transportadora de buracos é composta por PEDOT:PSS, depositado por impressão. A melhora do material foi resultado do preparo com aditivos a base de glicerol e surfactantes, sendo que a morfologia e a condutividade foram melhoradas. A eficiência do dispositivo fotovoltaico alcançada foi de 3,16%.

No estudo de diodos emissores de luz orgânicos (OLEDs), Guang-Feng Wang *et al.* [38], apresentaram os nanotubos de carbono e PEDOT:PSS como nanocompósitos em uma camada responsável pela injeção de buracos nos diodos. Os autores discorrem sobre o aumento de eficiência quando esses dois materiais são misturados no dispositivo, sendo a melhora das propriedades elétricas o principal fator responsável pelo aumento da eficiência.

Como sensor de gás, Yotsarayuth Seekaew *et al.* [39], demonstram a viabilidade da utilização do polímero misturado com grafeno para a detecção de amônia, o qual monitora a mudança na resistência elétrica do filme quando em contato com o gás. O material foi depositado via impressão por jato da tinta. A alta detecção foi explicada pelo aumento da área superficial proporcionada pelas folhas de grafeno, aumentando a interação e a seletividade dos materiais em questão.

Apesar do compósito PEDOT:PSS ter as diversas aplicações exemplificadas acima, ainda não se pode explorar da maneira mais eficiente possível as propriedades desse polímero condutor. No entanto, vemos que a utilização desse material não fica somente restrita às células solares orgânicas, mas sim a uma vasta gama de dispositivos orgânicos. O PEDOT apresenta propriedades condutoras, no entanto o PSS é isolante, atrapalhando assim a condutividade da mistura final. O papel do PSS ainda é objeto de estudo, mas o que se sabe é que ele serve de contra-íon responsável por deixar a dispersão de PEDOT, em diferentes solventes orgânicos, estável. Ademais, a estrutura química do PEDOT:PSS mostra que as cadeias de PEDOT são positivamente carregadas, enquanto as de PSS são negativamente carregadas [36]. Esse material vem sendo utilizado desde 1990 e permanece desde então por ser facilmente produzido e comercializado, sendo disponível em diferentes pesos moleculares e proporcionando diferentes dispersões (com diferentes propriedades elétricas e químicas). O solvente escolhido para a dispersão em questão é a água, que é um solvente inerte para grande parte dos agentes redutores e oxidantes. Ainda, a água é polar e se mostra um bom solvente para o PSS, porém não tão bom para o PEDOT, sendo necessária a maior adição do componente isolante ao invés do próprio condutor para que uma tinta semicondutora seja obtida de forma estável. A síntese do PEDOT:PSS, em geral e que pode ser achado na literatura, se dá *in situ*, sendo que a adição de PSS e o aumento da temperatura favorecem a dissolução do EDOT em água [36].

Muitos são os estudos para melhorar a condutividade do PEDOT:PSS. Como será mostrado nos capítulos que seguem, o preparo de materiais compósitos baseados em óxido de grafeno (GO) e PEDOT:PSS são mais condutores e apresentam melhoras significativas em suas propriedades mecânicas e óticas. O presente trabalho tem como intuito discorrer os motivos pelos quais isso é possível, bem como de explicar a razão mássica ótima entre esses dois componentes.

Além do compósito descrito acima, existem pesquisas que também serão discorridas nos capítulos seguintes nas quais o tratamento com solventes polares resulta em materiais com suas propriedades potencializadas. O outro objetivo do trabalho é mostrar a melhora das propriedades óticas, mecânicas e elétricas do compósito GO:PEDOT:PSS através de um tratamento simples com o solvente orgânico etilenoglicol, bem como discutir os mecanismos físico-químicos presentes para que tais melhoras aconteçam.

2.2 O CARBONO E SEUS ALÓTROPOS

O Carbono (C) é um elemento muito abundante na natureza. Esse elemento vem despertando a muito tempo o interesse em pesquisa, sendo que a química até separou uma área de estudo em materiais baseados nele (a química orgânica). Além de estar presente com aproximadamente 0,2 % em massa na natureza, o carbono se organiza nas mais diversas formas alotrópicas [40]. O termo "alótropo" se refere à diferentes materiais compostos exclusivamente pelo mesmo elemento.

Como explicado na seção anterior, o carbono é tetravalente e sofre diversos tipos de hibridização. Os átomos de carbono, assim como de outros materiais que tenham alótropos, se organizarão de formas diferentes em função do tipo de interação que os átomos terão entre si e entre as suas vizinhanças. Aqui vale a pena ressaltar que as espécies de ligações que o carbono fará depende da hibridização dos orbitais atômicos. Os orbitais híbridos apresentam diferentes formatos e níveis de energia. Além disso, a hibridização é um conceito bem utilizado para descrever a geometria molecular e as propriedades de ligações químicas.

A interação interatômica, então, depende das distâncias entre os átomos, bem como do ângulo sólido entre eles, visto a dependência com o tipo de hibridização dos orbitais. Pode-se dizer então que a hibridização dos orbitais é responsável por determinar a simetria da rede, bem como as propriedades macroscópicas do material [41].

A figura 8 representa alguns alótropos do carbono, que variam de diamante, grafite, nanotubo de carbono, fulereno C_{60} e grafeno.

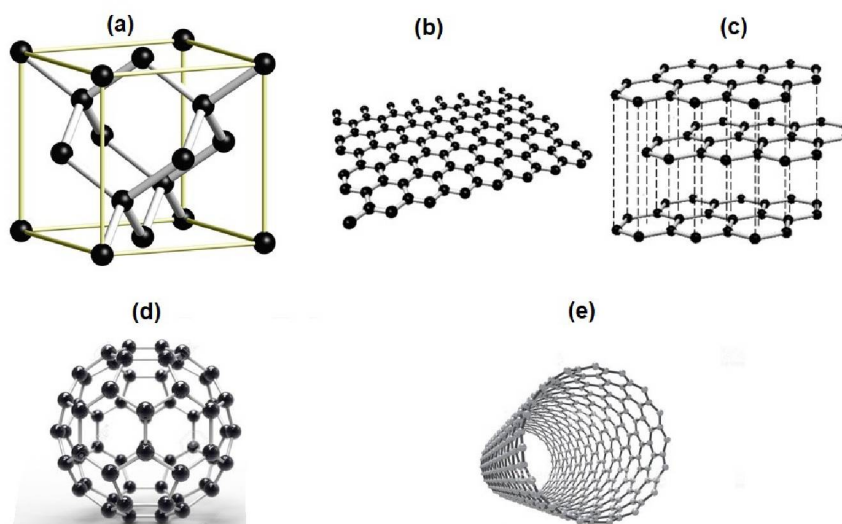


Figura 8 – A figura representa as estruturas químicas dos alótropos de carbono, sendo (a) Diamante; (b) Grafeno; (c) Grafite; (d) Fulereno C_{60} ; (e) Nanotubo de Carbono. Adaptada de [40].

A figura 8 (a) consiste na representação do diamante. Os átomos de carbono nessa organização estão covalentemente ligados a outros 4 carbonos, formando uma estrutura de

tetraedro regular, com distância interatômica de 1.54 Å [40].

A figura 8 (b) é a representação do grafeno, e ele consiste em uma folha plana de átomos de carbono com hibridização do tipo sp^2 , com alto empacotamento e espessura de apenas 1 átomo. Eles se organizam em uma estrutura hexagonal, tal como o favo de mel. Na subseção seguinte será discutido mais a fundo sobre esse material.

Ao empilhar as folhas de grafeno, é possível obter a grafite, representada na figura 8 (c). Os átomos de carbono se ligam covalentemente, com distância de 1.42 Å. Já a distância interplanar é de 3.35 Å, e as interações existentes são do tipo Van der Waals [40].

A figura 8 (d) representa a estrutura dos fulerenos, apresentados pela primeira vez em 1985 por Harold Kroto *et al.*, mesmo que prevista desde 1965 [42]. Mais tarde, Kroto, Curl e Smalley foram laureados com o prêmio Nobel de Química pela "Descoberta dos Fulerenos", no ano de 1996 [43]. Os fulerenos são moléculas estáveis e constituídas também por átomos de carbono hibridizados com o tipo sp^2 . O C_{60} é a forma conhecida mais estável do fulereno, pois a sua estrutura é simétrica do tipo icosaedro regular truncado [40], onde os átomos de carbono estão distribuídos em hexágonos e pentágonos, formando uma espécie similar à uma bola de futebol.

Os nanotubos de carbono representados pela figura 8 (e) consistem em um enrolamento de forma cilíndrica e concêntrica de uma folha de grafeno. O diâmetro dos nanotubos pode ser nanométrico, e seu comprimento pode alcançar a ordem de micrômetros ou até mesmo centímetros [44]. Eles podem ser distinguidos em função do seu enrolamento, sendo que os de parede simples se dão somente pelo enrolamento de uma folha de grafeno, enquanto os de parede múltipla consistem no enrolamento de duas ou mais folhas. Os nanotubos apresentam boas propriedades físicas e químicas tanto pela sua morfologia e estrutura, quanto pelo seu tamanho.

2.2.1 Grafeno e Óxido de Grafeno

Andre Geim e Kostya Novoselov foram laureados com o prêmio Nobel de Física no ano de 2010 pelos "experimentos inovadores acerca do material bidimensional: Grafeno", trabalho esse resultante da pesquisa feita em 2004 na qual os pesquisadores conseguiram isolar e caracterizar uma monocamada de grafeno a partir do processo de *peeling* da grafite [45].

O grafeno consiste basicamente de uma folha bidimensional, formada por átomos de carbono ligados numa cadeia hexagonal, como mostrado na figura 9 com hibridização do tipo sp^2 , onde os átomos formam 3 ligações covalentes do tipo σ .

O ângulo de ligação é de 120°. O orbital remanescente $2p_z$ forma uma ligação do tipo π perpendicularmente ao plano da folha de grafeno [46]. Como essa última ligação é um tanto quanto mais fraca, os elétrons são mais deslocalizados e podem se locomover na rede cristalina e/ou serem excitados para níveis eletrônicos mais energéticos.

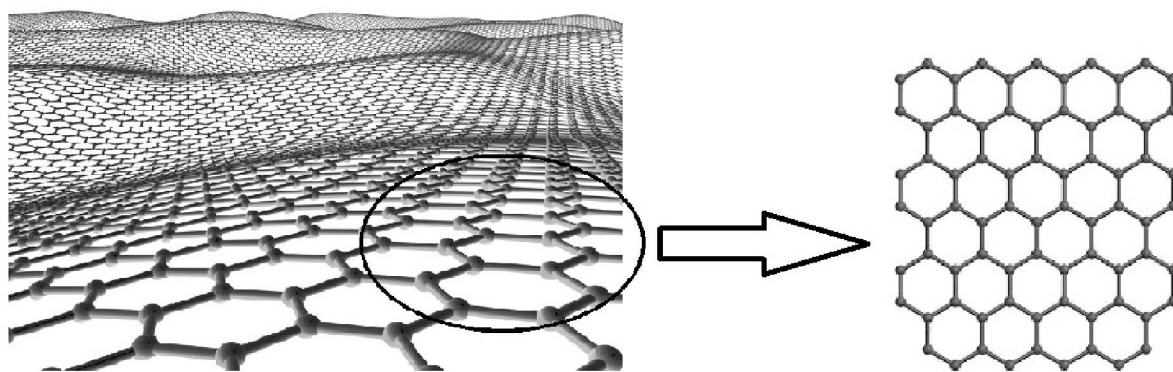


Figura 9 – A figura representa a estrutura da folha bidimensional do grafeno e sua ligação de forma hexagonal, como um favo de mel.

O Grafeno ainda pode ser utilizado para idealizar outros alótropos importantes mencionados previamente (Fulereo, Nanotubo de Carbono e Grafite) e exemplificados na figura 10.

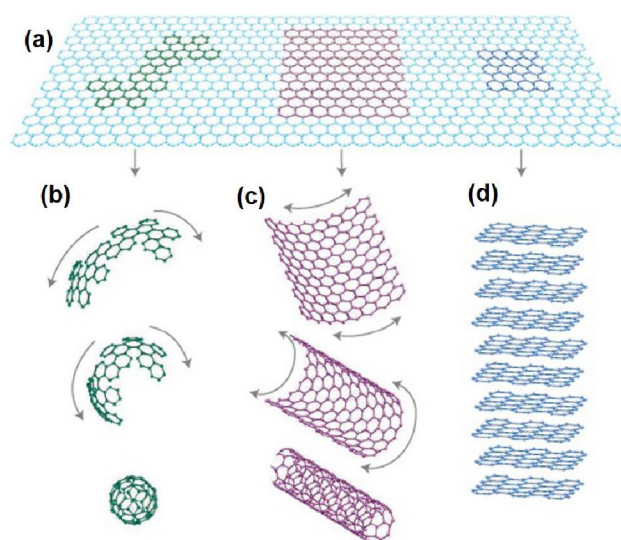


Figura 10 – A figura representa diferentes alótropos formados a partir da folha de grafeno (a): (b) Fulereo; (c) Nanotubo de Carbono; (d) Grafite. Adaptada de [44].

Existe uma fama instituída que diz que o grafeno é um dos materiais mais fortes conhecidos pelo homem, inclusive mais do que o aço [47]. Não é para menos, visto que muitas de suas propriedades mecânicas se valem do adjetivo. Ele realmente possui resistência mecânica até 100 vezes a mais que o aço, com módulo de Young alcançando até 1 TPa e resistência a ruptura chegando à 40 Nm^{-1} . Além disso, ele ainda pode ser esticado em até 20%, valor superior a qualquer outro cristal [48]. Ainda em um comparativo com o aço, ele consegue distribuir a força de um impacto à uma velocidade de aproximadamente 22 km s^{-1} , valor 10 vezes maior que o aço [49]. À temperatura ambiente, a mobilidade eletrônica do grafeno apresenta valores maiores que $15000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, 5 ordens de grandeza superior à do cobre [50]. O grafeno apresenta

condutividade térmica recorde ($5000 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) e ainda é impermeável a gases [51]. Além disso, a transmitância óptica para uma única folha é de 97% [52].

As propriedades ímpares do grafeno abrem um grande leque de aplicações que vão desde a medicina à eletrônica. Muitos pesquisadores relatam seu uso em transistores, eletrodos transparentes orgânicos, spintrônica, peles artificiais, bio microbiótica, filtro de água, entre outros [53].

Existem muitos métodos para a obtenção do grafeno, sendo os mais utilizados: (1) *peeling* da grafite, que consiste em retirar folhas de grafeno a partir de uma fita adesiva; (2) deposição química a vapor (CVD), que é a deposição de carbono em superfícies metálicas altamente ordenadas; (3) oxidação da grafite, seguida de um processo de esfoliação mecânica para obter o GO, tendo por fim a redução do óxido de grafeno, conhecido como óxido de grafeno reduzido (rGO).

Os métodos de *peeling* e CVD proporcionam monocamadas de grafeno com poucos defeitos [53]. A primeira técnica é de baixo custo e de baixo rendimento. Já a CVD associa o alto rendimento ao alto custo, além da necessidade de substratos metálicos [54]. O presente trabalho é realizado a partir da técnica de esfoliação da grafite oxidada, detalhada na seção de preparo de amostras, que é de fácil processabilidade e alia baixo custo com rentabilidade. A desvantagem do último método são os defeitos estruturais provenientes da síntese, fatores que podem diminuir o alto rendimento das propriedades mecânica e elétrica do material [53].

No presente trabalho optou-se por estudar a forma oxidada do grafeno partindo da grafite cristalina, pois tanto a grafite quanto o rGO são difíceis de dispersar em meio aquoso. A fim de melhorar as propriedades elétricas dos filmes de GO, a sua dispersão aquosa foi misturada ao polímero condutor PEDOT:PSS formando um coloide disperso em água. O objetivo do trabalho é discutir as propriedades desses materiais em função das razões mássicas da mistura, bem como explicar o mecanismo de interação dos seus constituintes. A motivação encontra-se na obtenção de materiais em água, um solvente universal de baixo custo e que não apresenta toxicidade, bem como na obtenção em larga escala desses materiais.

2.3 MATERIAIS COMPÓSITOS

Denomina-se compósito um material formado pela mistura de dois ou mais componentes de naturezas diferentes. A sinergia proporcionada pela mistura pode imprimir novas propriedades ao material gerado. Os materiais compósitos exibem além das propriedades intrínsecas dos seus constituintes, certo reforço das propriedades desses materiais isolados [40].

Os materiais GO e rGO, discutidos na seção precedente, têm sido amplamente pesquisados com a finalidade de aplicação como eletrodos em dispositivos eletrônicos orgânicos, em detrimento das suas propriedades elétricas. O rGO apresenta propriedades diferentes do GO,

principalmente no que se refere à condutividade do material. De forma autoexplicativa, o rGO apresenta menos grupos funcionais que são responsáveis pelas características mais isolantes. Esses materiais, portanto, já são utilizados a um certo tempo para obter compósitos a fim de contemplar os diferentes métodos de obtenção, deposição e aplicação.

Carolina F. de Matos *et al.* obtiveram materiais nanocompósitos multifuncionais através de uma matriz de borracha natural. Ao adicionar GO ou rGO na matriz do compósito, os autores reportaram ganhos significativos nas propriedades mecânicas, bem como no aumento da condutividade elétrica e durabilidade dos materiais [44]. Como aplicação em dispositivos, Xinkai Wu *et al.* [55] utilizaram como material compósito a base de GO e PEDOT:PSS tratados com DMSO a fim de melhorar as propriedades do PEDOT:PSS como eletrodo. Apesar da retratada melhora, o material apresentava apenas 0,04 % de GO em sua composição, e a deposição foi feita por centrifugação e posteriormente seco à 150°C. Já Vicent C. Tung *et al.* [56] reportaram o uso como eletrodo transparente a base de GO e nanotubos de carbono com posterior redução utilizando hidrazina. O filme foi depositado por centrifugação e também seco à 150°C. Young G. Seol *et al.* [57] elaboraram uma técnica para funcionalizar o óxido de grafeno usando fenil isocianato e depois reduzindo o GO funcionalizado (fGO) usando hidrazina. Misturando esse material com DMSO e PEDOT:PSS, o material compósito foi depositado seguindo as mesmas condições descritas acima.

No presente estudo, a abordagem dos materiais compósitos foi diferente da encontrada na literatura citada. O material compósito utilizado é o GO misturado com PEDOT:PSS em meio aquoso e usando diferentes razões mássicas. Dessa maneira, o material apresenta menor número de etapas em sua produção, bem como um solvente que não apresenta nenhum risco de contaminação ao meio ambiente. Com o pensamento ecológico em vista, evitou-se usar outros tipos de solventes a fim de funcionalizar ou reduzir os materiais compósitos, tais como os processos de funcionalização química, troca de solventes, adição de surfactantes, entre outros. Outro motivo pelo qual não foi utilizado o material reduzido é porque ao preparar a dispersão aquosa, o material compósito não apresentou estabilidade coloidal nas diferentes concentrações apresentadas.

Além dessas características descritas, o material aquoso foi depositado por gotejamento, de forma direta, sobre os substratos. A técnica empregada é utilizada nos processos industriais mais comuns, como a impressão de rolo-para-rolo e/ou por jato de tinta. Além disso, a temperatura para secagem do filme é de 80°C, praticamente a metade da utilizada nos trabalhos citados acima, o que caracteriza vantagens quanto a escalabilidade e menor uso de energia em sua fabricação.

2.4 SOLVENTES POLARES

Solvente é o nome dado à substância que pode dissolver um soluto, resultando em uma solução. Existem diferentes tipos de solventes, sendo possível encontrá-los em todos os estados da matéria. Os mais comuns são os líquidos, por serem de fácil manuseio e possuírem maior usabilidade. Os solventes, portanto, podem ser caracterizados de acordo com suas naturezas química e física.

A afinidade química do solvente pode classificá-lo em polar ou apolar, seguindo as regras de que semelhante dissolve semelhante. Aos solventes que apresentam moléculas constituintes com regiões eletricamente densas, bem como maiores momentos de dipolo resultantes e constantes dielétricas elevadas, denomina-se solvente polar. A constante dielétrica do solvente é um bom indicador da habilidade de acomodar uma separação de cargas, sendo que ela aumenta com o momento de dipolo e com a polarizabilidade da molécula. Ao processo que ocorre quando um composto iônico se dissolve em uma substância polar, sem formar uma nova, denomina-se solvatação, sendo que uma das características dos solventes polares é justamente proporcionar esse fenômeno. Ou seja, a interação de um soluto com um solvente, ambos polares, cria um invólucro das partículas de solvente ao redor das partículas de soluto [33]. Alguns exemplos de solventes polares: Etenoglicol, dimetilsulfóxido, dimetilformamida e Água, entre outros [58]. Os solventes citados estão exemplificados na figura 11.

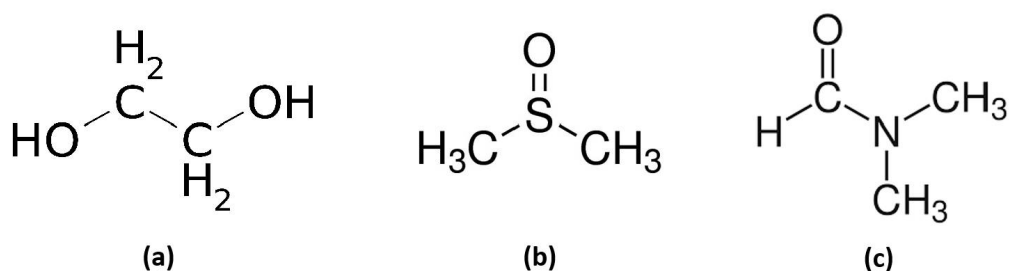


Figura 11 – A figura representa as estruturas químicas de (a) Etenoglicol; (b) Dimetilsulfóxido; (c) Dimetilformamida.

Os solventes apolares, por sua vez, apresentam ausência ou baixa ocorrência de regiões eletricamente densas nas moléculas constituintes. Essa classe de solventes apresentam menores constantes dielétricas e polaridades. Muitos dos solventes apolares (em geral hidrocarbonetos) são voláteis pois apresentam cadeias carbônicas reduzidas, além das forças intra e intermoleculares serem mais fracas em relação aos compostos polares. Alguns exemplos de solventes apolares: Benzeno, Clorofórmio, Tolueno, entre outros [58].

2.5 O TRANSPORTE DE CARGAS E O MODELO DE MOTT-VRH

O transporte de cargas é um importante objeto de estudo em materiais semicondutores orgânicos. Em materiais cristalinos inorgânicos, a condução elétrica ocorre de forma diferente do que em materiais poliméricos (um exemplo de material amorfo). Os materiais inorgânicos têm a tendência de se organizar em uma rede cristalina, e seus elétrons ficam livres para se moverem em um potencial periódico, dentro de uma banda de condução [59]. No caso de um polímero condutor, um orbital molecular que pode ser ocupado por qualquer portador de carga é visto como uma extensão de conjugação do segmento polimérico, que por sua característica amorfa, é desordenado em detrimento dos defeitos estruturais e impurezas. A consequência desse amorfismo recai no fato de que os estados localizados são distribuídos de forma aleatória. Mas essa é uma explicação em termos gerais, pois pode haver materiais inorgânicos que não apresentam cristalinidade, bem como materiais orgânicos semi-cristalinos e assim por diante.

As cadeias dos polímeros conjugados podem apresentar muitos graus de liberdade conformacional e interação fracamente entre si, resultando em microestruturas complexas de estado sólido. Por isso é importante entender o transporte de cargas nesses sistemas, que têm fases amorfas e ordenadas, exibindo diferentes graus de ordenamento, como pode ser visto na figura 12. Na figura ainda pode-se notar a coexistência de regiões ordenadas (áreas sombreadas mais escuras) e regiões amorfas (semelhantes a um espaguete). Noriega *et al.* [60] mostraram que polímeros semicondutores com maior peso molecular apresentam uma limitação no transporte de cargas causado pelo confinamento proporcionado pela desordem na rede, e que o curto alcance entre os agregados intermoleculares é o suficiente para promover um transporte eficiente de cargas a longo alcance. Se o peso molecular do polímero e a densidade de material ordenado forem grandes o suficiente, as longas cadeias poliméricas podem se conectar nas regiões ordenadas sem perda significativa de conjugação, melhorando assim o transporte de cargas.

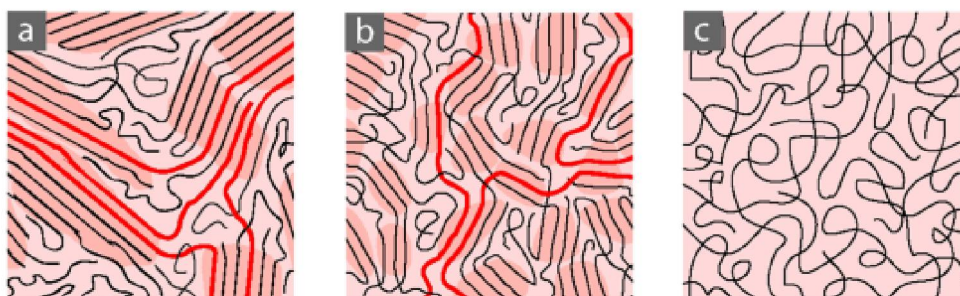


Figura 12 – Representação das microestruturas de (a) polímero semicristalino; (b) agregados desordenados; (c) filme completamente amorfo. Adaptado de [60].

Noriega *et al.* [60] ainda mostram uma relação interessante entre o transporte de cargas e o papel dos agregados. Através de medidas opto-eletrônicas, demonstraram que as cargas se movem nas regiões ordenadas (agregados) das microestruturas heterogêneas nos filmes poliméricos. Através de técnicas de difração de raios X ainda demonstraram os graus de cristalinidade dos

filmes estudados, revelando que os polímeros semicondutores com maiores pesos moleculares exibiram uma quantidade maior de desordem paracristalina independentemente da natureza química ou do grau geral de cristalinidade. Um material paracristalino apresenta domínios ordenados de pequena e média distância. Essa desordem estrutural é em detrimento das flutuações locais no espaço entre as moléculas e está relacionado com a localização dos portadores de carga dentro dos agregados moleculares e armadilhas de elétrons. Essas armadilhas limitam o transporte de cargas em polímeros conjugados. Os pesquisadores então concluíram que o requisito para haver maior mobilidade dos portadores de carga é a presença de agregados, que estão interconectados, mesmo que sejam pequenos e desordenados. Dessa forma, polímeros com alta mobilidade não precisam apresentar alta cristalinidade, mas sim uma certa tolerância com relação a uma grande quantidade inevitável de desordem molecular entre os agregados permitindo assim um transporte e transferência de carga intra e intermolecular mais eficiente.

Em física do estado sólido, define-se mobilidade (μ) de um portador de carga como sendo o quão rápido um portador pode se mover em uma estrutura (metal ou semicondutor) quando colocado na presença de um campo elétrico. Quando um campo elétrico E é aplicado ao longo de um material, os portadores de carga respondem se movendo com uma velocidade de deriva (velocidade média dos portadores de carga) denominada v_d . A mobilidade é então definida como

$$\mu = \frac{v_d}{E} \quad (2.1)$$

e tem dimensão de $m^2/(V \cdot s)$. Então, a condutividade elétrica (σ) se relaciona de forma proporcional com o produto entre a mobilidade do portador de carga e a concentração dos portadores. Os portadores de carga podem ser responsáveis por deformações em uma molécula. Um elétron ou um buraco pode ser chamado de polaron negativo ou positivo, respectivamente [31]. Para fazer parte do processo de transferência de carga, o polaron deve transitar entre os estados localizados através de um processo conhecido como *hopping*, cuja tradução seria como "saltitar", e vem como forma de simplificar o termo *phonon-assisted quantum mechanical tunneling*, ou tunelamento quântico assistido por fônons. Os fônons correspondem ao quantum de vibração da rede de um sólido. Esse tunelamento depende dos valores de mobilidade dos portadores de carga no material, e por essa razão o transporte de cargas é mais lento em materiais amorfos quando comparados com os materiais cristalinos. O *hopping* é caracterizado como uma combinação entre o processo de tunelamento e o processo ativado termicamente [61]. A figura 13 representa um diagrama didático de estrutura de bandas com estados localizados distribuídos de forma aleatória entre as bandas de condução e valência, sendo o regime de temperatura em 0 K, pois acima dessa temperatura o nível da energia de Fermi passa a ser chamado de potencial químico. Essa região corresponde à banda proibida e o meio dela é o nível de energia de Fermi. Os níveis acima do nível de Fermi estão vazios, enquanto os abaixo dele estão preenchidos. Os elétrons então tendem a tunelar dos lugares ocupados para os vazios, que correspondem a níveis mais energéticos, através do processo assistido por fônons.

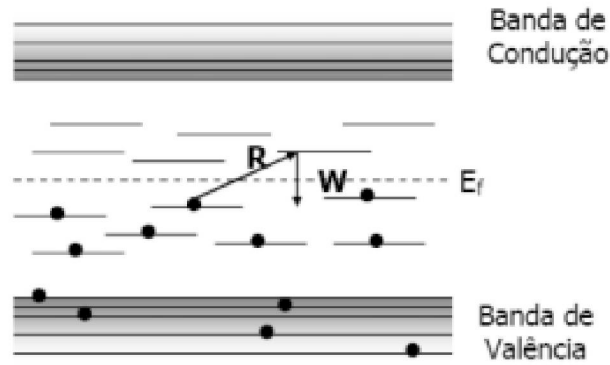


Figura 13 – A figura representa um esquema didático para explicar a condutividade por *hopping* em 0 K. E_f é a energia do nível de Fermi, R é a distância de *hopping* e W é a energia de ativação [61].

Com temperaturas elevadas, existem muitos fônons disponíveis que podem auxiliar no transporte por *hopping*. Conforme diminui a temperatura, a energia térmica faz com que a quantidade de fônons disponíveis diminua. Consequentemente, a distância média de *hopping* irá diminuir de forma diretamente proporcional à temperatura. Essa explicação é referente ao processo denominado *variable range hopping* (VRH), que traduzido do inglês fica tunelamento com intervalo variável. A probabilidade de tunelamento decai de forma exponencial com a distância e a condutividade também irá decair consequentemente [62]. Em materiais semicondutores com o valor de banda proibida bem definida, o decaimento é suavizado, em detrimento da distribuição contínua das energias de ativação [62].

A relação entre a condutividade elétrica e a temperatura (T) é dada pela seguinte equação [62]

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp\left[-\left(\frac{T_0}{T}\right)^\gamma\right] \quad (2.2)$$

Onde γ depende da dimensão (d) em que o processo de *hopping* acontece, de forma que $\gamma = \frac{1}{1+d}$. σ_0 e T_0 são as condutividade e temperatura características, respectivamente [62].

Para materiais com a dimensão de *hopping* $d=3$, obtém-se a famosa lei de $T^{-1/4}$ atribuída à Neville F. Mott [62]

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp\left[-\left(\frac{T_0}{T}\right)^{\frac{1}{4}}\right] \quad (2.3)$$

Onde σ_0 está relacionada com a distância média de *hopping* (R), a densidade eletrônica de estados no nível de Fermi ($N(E_f)$) e a frequência de fônons da rede (ν_{ph}) (na ordem de 10^{-13}

Hz), de forma que [62]

$$\sigma_0 = e^2 N(E_f) R \nu_{ph} \quad (2.4)$$

Onde e corresponde à carga eletrônica. A distância R é dada por [62]

$$R = \left[\frac{8}{9} \pi \alpha N(E_f) kT \right]^{-\gamma} \quad (2.5)$$

Onde k é a constante de Boltzmann. Já T_0 está relacionada com o comprimento de localização (α) e ($N(E_f)$), de forma que [62]

$$T_0 = \frac{8^3 \alpha^3}{9 \pi k N(E_f)} \quad (2.6)$$

Em termos práticos, a temperatura característica se relaciona com a composição dos materiais em si, sendo algo intrínseco. Já a condutividade característica pode variar em função da morfologia, por exemplo.

O modelo de Mott-VRH foi utilizado nesse trabalho a fim de verificar o mecanismo de condutividade elétrica do material compósito de GO e PEDOT:PSS, bem como entender as melhoras proporcionadas pelo tratamento com etilenoglicol. Para aplicá-lo, foram obtidas curvas de corrente em função da tensão à baixa temperatura como será explicado nas seções seguintes.

2.6 DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS ORGÂNICOS E SEUS CONSTITUINTES

O dispositivo fotovoltaico orgânico, como explicado nas seções precedentes, consiste em um tipo de célula solar composta por materiais poliméricos, em geral. De forma sucinta, um dispositivo fotovoltaico consiste em um filme de um material semicondutor entre dois materiais condutores (eletrodos). Um desses eletrodos deve ser transparente para que a luz o atravesse e atinja a camada ativa. Esse material deve ser transparente para uma região do espectro de luz à qual se deseja absorver.

O material semicondutor é o que chamamos de camada ativa do dispositivo, responsável por absorver a luz e gerar o par dos portadores de carga (éxciton). O material da camada ativa é escolhido, entre outros fatores, pelo seu valor de energia de banda proibida. Os materiais condutores, nos eletrodos, serão responsáveis por coletar os portadores de carga drenados da camada ativa, fazendo a conexão com o sistema de potência externo ao dispositivo. Os dois materiais devem apresentar diferentes valores de função trabalho para que não haja recombinação do éxciton, impossibilitando de separar e coletar as cargas elétricas.

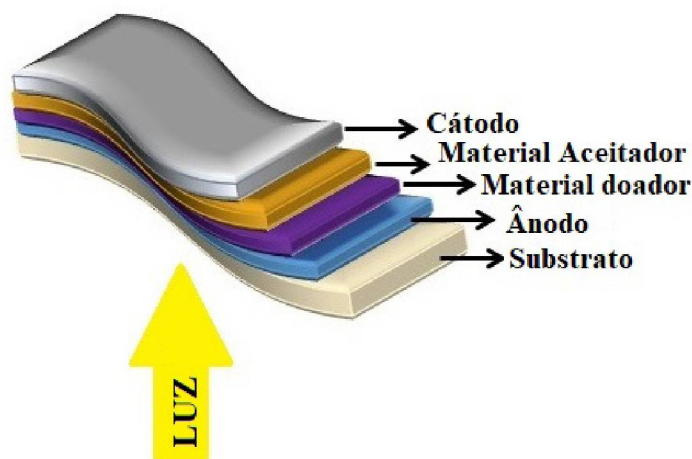


Figura 14 – A figura representa uma estrutura a fim de exemplificar a arquitetura de um dispositivo fotovoltaico orgânico estruturado em bicamada.

Uma das arquiteturas de dispositivos usualmente utilizada é a estrutura de bicamada, exemplificada na figura 14. Os materiais envolvidos então devem consistir de um material aceitador e um doador de elétrons, dispostos entre um cátodo e um ânodo como materiais de eletrodos. Para materiais aceitadores de carga é comum utilizar o fulereno C60 ou o PC71BM. Como materiais doadores, utiliza-se alguns materiais poliméricos como os copolímeros poli[2,7-(9,9-bis(2-etilhexil)-dibenzosilole) alt-4,7-bis(tiofen-2-il)benzo-2,1,3-tiadiazol] (PSIF-DBT), ou o poli[9,9'-diocil-fluoreno-cotiofeno] (F8T2) [53]. Já para o cátodo, é comum utilizar diversos metais tais como o alumínio e o cálcio, por exemplo. Existem ainda materiais com o objetivo de atuar como coletores de buracos ou de elétrons. O PEDOT:PSS em geral é utilizado como material coletor de buracos, visto que suas propriedades elétricas não favorecem sua utilização como eletrodo transparente. Para a função de eletrodo transparente (no caso o ânodo), utilizam-se os óxidos metálicos ITO ou FTO [35].

2.6.1 O Problema do ITO

O óxido de estanho dopado com índio é comumente utilizado como eletrodo transparente em dispositivos eletrônicos orgânicos. O ITO apresenta valores de resistência de folha em torno de $10 \Omega \square^{-1}$ e com 90 % de transmitância na região do espectro visível [63].

Apesar das boas características elétricas e ópticas, ele apresenta certas desvantagens como o alto custo de fabricação, e a baixa abundância do seu material precursor (Índio) na crosta terrestre. Além disso, uma das vantagens de fabricar eletrônica orgânica com materiais poliméricos é a sua vasta aplicabilidade em consequência da leveza e flexibilidade. Por isso, a construção do dispositivo orgânico em geral, deve ser feita utilizando materiais que resistam a ciclos de torção, ou seja, que tenham estabilidade mecânica quando deflexionados. O ITO, no

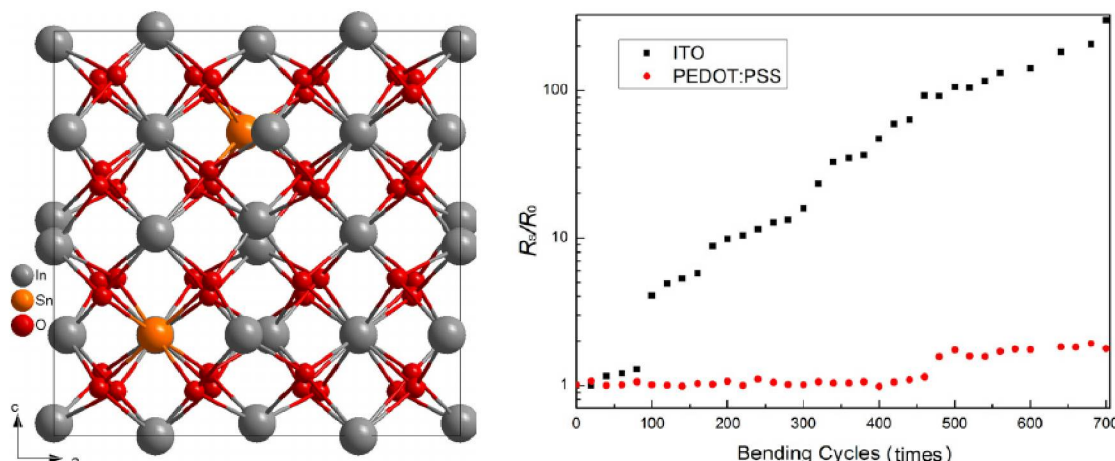


Figura 15 – A figura a esquerda representa uma célula unitária do ITO. A figura a direita representa as medidas de resistência de folha em função do número de ciclos de torção do ITO e do PEDOT:PSS. Adaptada de [65].

entanto, apresenta característica cerâmica pela sua estrutura química (mostrada na figura 15) [64]. Um estudo reportado por Wang *et. al* [65] mostra as diferenças dos valores da resistência de folha em função do numero de deflexões para o ITO e para o PEDOT:PSS, e o gráfico da figura 15 mostra que o material polimérico apresenta melhor estabilidade mecânica, uma propriedade primordial na fabricação de dispositivos flexíveis. A quebra do eletrodo pode resultar em perda de eficiência e até mesmo da inutilização do dispositivo. Disso vem a importância da pesquisa de potenciais substitutos do ITO, com os requisitos de terem alta condutividade, transmitância e flexibilidade.

2.7 COMO MELHORAR A CONDUTIVIDADE DO PEDOT:PSS

Apesar das explicações no decorrer do texto serem em função de dispositivos fotovoltaicos orgânicos, a utilização do PEDOT:PSS é bem ampla, não ficando restrita apenas a esse ramo de pesquisa, mas dentro da eletrônica orgânica em geral.

Um ramo importante da eletrônica orgânica é a busca por substitutos do ITO como condutor transparente, sendo fácil e barato de produzir. Um dos materiais candidatos para essa substituição é o PEDOT, que é o material polimérico com a maior condutividade intrínseca [36]. Como explicado na subseção 2.1.1, o PEDOT apresenta baixa solubilidade em muitos solventes, incluindo a água. Por essa razão ele está comumente associado ao PSS. O PSS atua tanto como estabilizador da dispersão em água quanto como um contra-íon para o PEDOT [36]. Nos materiais de PEDOT:PSS, o contra-íon PSS é usualmente adicionado em excesso. A razão molar dos grupos de tiofeno (do PEDOT) para o ácido sulfônico (do PSS) está entre 1:1,9 e 1:15,2, o que corresponde a uma razão em massa de 1:2,5 até 1:20 para garantir a alta solubilidade em água [36]. No entanto, o custo para ter solubilidade em água é o decréscimo na condutividade

elétrica do PEDOT:PSS, visto que o PSS tem características isolantes.

Muitos autores vêm investigando estratégias para contornar esse problema. Uma delas é tratar os filmes finos de PEDOT:PSS com dopantes secundários, tais como poliois (álcool contendo múltiplos grupos hidroxila) como o etilenoglicol; sulfóxidos tais como dimetil sulfóxido; alcoóis e outros solventes orgânicos; soluções de cátions como o Cu^{2+} e surfactantes como o dodecilbenzenosulfonado [36]. Esses tratamentos têm como resultado um incremento nos valores de condutividade por separar o PSS do PEDOT. Alemu *et al.* [66] investigaram um tratamento com metanol para segregar os dois polímeros, o qual resultou num ganho de 3 ordens de grandeza na condutividade. Yamamoto *et al.* [67] mostraram que um simples tratamento com hexafluoracetona pode reduzir a resistência de folha de filmes finos de PEDOT:PSS depositados por centrifugação de $7 \text{ M}\Omega\text{cm}^{-1}$ para $40 \text{ k}\Omega\text{cm}^{-1}$, resultado da segregação induzida do PSS. Kim *et al.* [68] reportaram a remoção do PSS dos filmes de PEDOT:PSS misturando solventes orgânicos como DMSO, acetonitrila, tetrahidrofurano e etilenoglicol dentro da solução polimérica e observaram a condutividade aumentar para 735 S cm^{-1} . Li *et al.* [69] mostraram que a condutividade do PEDOT:PSS pode aumentar para 526 S cm^{-1} através da adição de um surfactante não iônico como polietileno glicol 2,5,8,11-tetramethyl-6-dodecyne-5,8-diol eter, o qual vira etilenoglicol depois de aquecido e induz segregação de fase entre PEDOT e PSS, resultando no aumento de condutividade dos filmes poliméricos.

Outra estratégia que vem sendo mais recentemente explorada na literatura é combinar GO com PEDOT:PSS. Wu *et al.* [70] estudaram um tipo mais condutor de PEDOT:PSS misturado com GO para obter um filme fino híbrido. Eles fizeram um tratamento com ácido iodídrico para aumentar a condutividade e obter um OLED. O tratamento aumentou a condutividade de 1089 S cm^{-1} para 1290 S cm^{-1} como resultado da remoção do PSS e da interação entre PEDOT e GO.

Os tratamento com dopantes secundários tais como solventes polares, bem como adição de GO na solução polimérica são ambas boas estratégias para aumentar a condutividade do PEDOT:PSS. O objetivo desse trabalho é investigar a melhor razão mássica do compósito e com base nela, tratar esses filmes com etilenoglicol a fim de aumentar a condutividade. Utiliza-se no presente estudo um maior volume de GO em comparação com PEDOT:PSS, algo que deixa o produto final mais barato. Além disso, o compósito está solúvel em água. Busca-se com o estudo explicar a razão de misturar um pouco de condutor em uma dispersão de um isolante e o material final ficar com melhor condutividade do que o condutor sem nenhuma espécie de tratamento. Combina-se, ainda os dois tipos de tratamento do coloide: Adição de GO e tratamento com solvente orgânico nos filmes secos para aumentar a condutividade e melhorar as propriedades ópticas e morfológicas a fim de usar esse material em dispositivos orgânicos livres de óxidos metálicos.

2.8 RADIAÇÃO SÍNCROTRON E ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS

A radiação síncrotron é um tipo peculiar de radiação intensa produzida por partículas carregadas (como elétrons por exemplo) ao sofrerem desvios em suas rotas movimentando-se em velocidades relativísticas. Essa radiação apresenta amplo espectro de frequências (desde infravermelho até os raios X duros). Pode-se produzir feixes altamente colimados e polarizados possibilitando a investigação da resposta de um filme polimérico para diferentes ângulos de incidência da radiação, importante na espectroscopia de foto absorção que será explicada adiante.

A obtenção desse tipo de luz passa por várias etapas, sendo que no caso do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) os elétrons são acelerados linearmente até uma energia de 120 MeV e em seguida transferidos para um acelerador circular onde adquirem energia de 500 MeV para então seguirem ao anel de armazenamento de 93 m de circunferência, atingindo 1,37 GeV [71]. Dipolos ou onduladores (que são espécies de ímãs dispostos e polarizados que interagem com os elétrons) são responsáveis por desviar o feixe de elétrons e produzir a radiação síncrotron, e evitam também que interajam e colidam com as paredes do anel para continuar circulando livremente. A radiação síncrotron é liberada na direção tangente à trajetória dos elétrons. Existem, ainda, modos de operação nomeados: *single bunch* que consiste em um único pacote de elétrons de 60 ps de largura e período de aproximadamente 311 ns, e é utilizado para experimentos com estrutura pulsada; e *multi bunch* que consiste em 148 pacotes de elétrons com 60 ps de largura e período de 2,1 ns, sendo observado nessas condições um feixe contínuo. A energia crítica do LNLS é de 2,08 keV, ideal para experimentos com raios X moles [71].

A espectroscopia de fotoelétrons é uma técnica que se baseia no princípio fotoelétrico, sendo que quando um fóton monocromático de raios X ou UV interage com a matéria e é absorvido, dois processos podem acontecer: Excitação ou ionização. Eles dependem da energia envolvida no processo. Se tem ionização, elétrons são emitidos da superfície do material e sua energia cinética pode ser determinada. A técnica se baseia na detecção e análise da energia cinética dos fotoelétrons emitidos pela interação do feixe monocromático com a matéria. Caso a radiação seja de natureza ultravioleta, chama-se *Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy* (UPS). Se for de natureza de raios X, chama-se *X-ray Photoelectron Spectroscopy* (XPS). Como existe a possibilidade de trabalhar nesse amplo espectro, uma sigla genérica foi adotada: PES (*Photoelectron Spectroscopy*) [71]. Um esquemático da montagem experimental para a obtenção de um espectro de PES encontra-se na figura 16, sendo que a fonte pode empregar a luz síncrotron ou fontes convencionais.

Muitas informações podem ser extraídas de um espectro de fotoelétrons: Níveis eletrônicos ocupados e banda de valência, linhas Auger, acoplamento spin-órbita, deslocamento e composição química (exceto Hidrogênio, H, e Hélio, He) da amostra e análise química quantitativa [71]. Essas exceções serão abordadas na sequência.

Um espectro de PES pode apresentar diferentes regiões características: A dos fotoelétrons

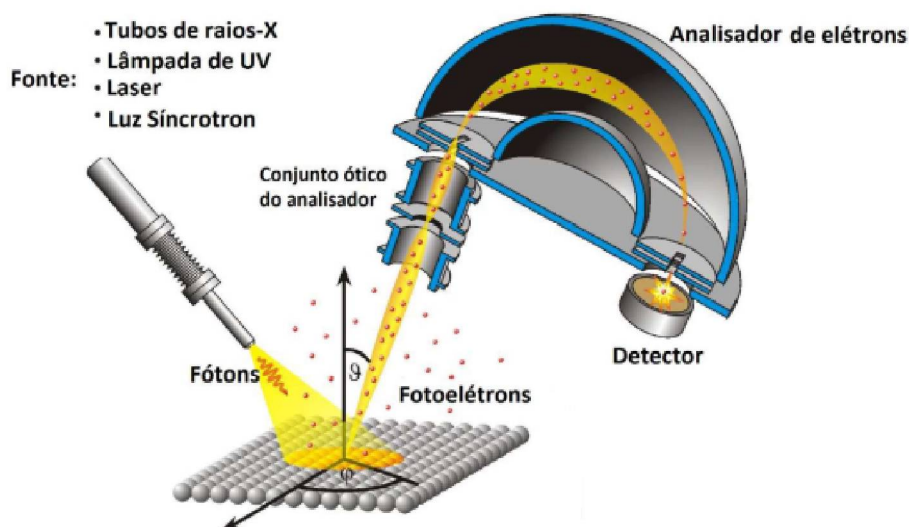


Figura 16 – Instrumentação básica de uma estrutura para medição de espectroscopia de fotoelétrons. Adaptada de [71].

de valência, de elétrons de camada interna, de satélites do tipo *shake-up* (quando o fotoelétron ejetado provoca uma perturbação no potencial do sistema e parte da energia em excesso é utilizada para excitar um elétron de orbital ligante para um nível não ocupado), estrutura plasmônica (quando o fotoelétron provoca oscilações coletivas na banda de condução do material) e contribuições dos elétrons Auger (que será explicada adiante). Um exemplo de espectro de XPS com as regiões delimitadas pode ser visto na figura 17. O interessante com isso é notar que todos os processos ocorrem simultaneamente quando a luz interage com a matéria, mas cada um apresenta uma resposta diferente a ser analisada.

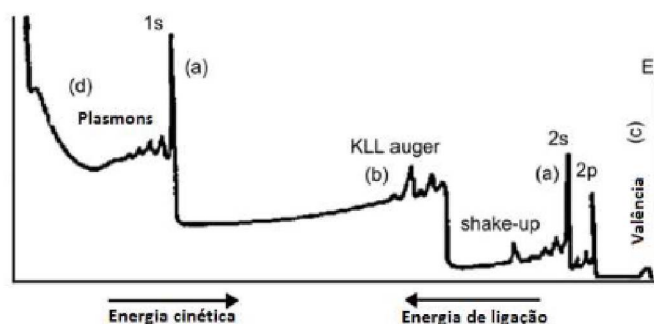


Figura 17 – Típico espectro de XPS de um sólido. Adaptada de [71].

2.8.1 Espectroscopia de Elétrons Auger

Quando há excitação ou ionização, um buraco de camada interna é formado e o sistema tende a relaxar para preencher a vacância. Um elétron mais energético seria o responsável por

esse preenchimento através da liberação de energia excedente. Isso pode ocorrer pela emissão de fótons (fluorescência de raios X), cujo processo pode ser descrito por um operador quântico de dipolo elétrico, ou via emissão de elétrons Auger (via não radiativa) que é descrito por uma matriz Coulombiana. Esses processos competem simultaneamente e ambos podem ser detectados [71]. No entanto, para o caso da camada K (1s) para elementos mais leves, com número atômico até 30, a relaxação via emissão de elétrons Auger apresenta maior probabilidade de ocorrer, e isso pode ser visto no gráfico da figura 18.

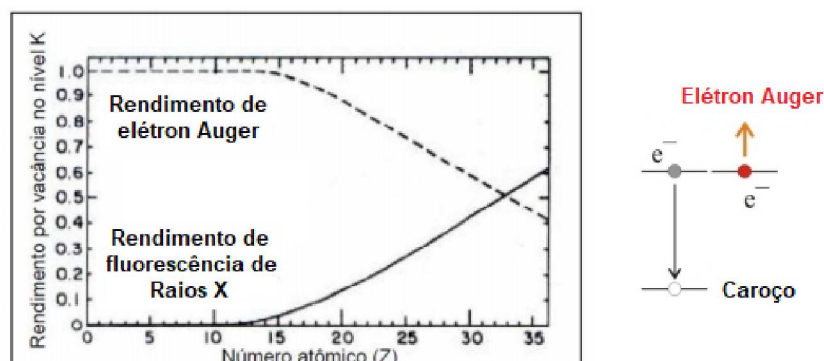


Figura 18 – Rendimentos de fótons de raios X e de elétrons Auger em função do número atômico dos elementos para o nível eletrônico K. Adaptada de [71].

Essa emissão não radiativa consiste basicamente em um elétron de nível superior preencher a vacância e por conservação de energia, outro elétron é emitido. Esse último é o Auger. A sua notação pode ser, por exemplo, como KLL, onde a primeira letra se refere à camada de onde se forma o buraco de camada interna. A segunda letra e a terceira referem-se às camadas de origem do elétron que decai para preencher a vacância e a camada de origem do elétron Auger emitido, respectivamente. Ainda, é comum aparecer a notação KVV, onde a letra V corresponde à camada de valência e esse tipo de decaimento é comum para os elementos C, N e O. E se o elétron Auger não é emitido da camada de valência, o decaimento gera novos buracos de camada interna que tendem a relaxar novamente e proporciona um efeito em cascata.

Quando a vacância é gerada pela emissão de um elétron de caroço para o contínuo, ou seja, através do processo de ionização, denomina-se decaimento do tipo Auger normal e ele é eficiente para a geração de múltiplas cargas no material. Chama-se decaimento do tipo Auger ressonante aquele cujo processo primário de geração do buraco de caroço ocorre por meio de excitação da camada mais interna, sendo o relaxamento do sistema dado por duas maneiras distintas: Uma delas é pela participação do elétron excitado - seja voltando ao estado inicial ou sendo ejetado - cuja nomenclatura é Auger ressonante do tipo participante. A outra é a Auger ressonante do tipo espectador, onde o elétron excitado não participa do processo de relaxação [71]. A tabela 1 traz um resumo das nomenclaturas dos processos Auger e as características do estado final mínimo. A figura 19 traz um esquemático que possibilita ver os estados finais escritos na tabela 1.

Tabela 1 – Classificações do decaimento via elétrons Auger e suas principais características. Adaptada de [71].

Classificação	Auger Normal	Ressonante Participante	Ressonante Espectador
Processo Primário	Ionização de camada interna	Excitação de camada interna	Excitação de camada interna
Estado Final Mínimo	M2+ 2 Buracos	M+ 1 Buraco	M 2+ 2 Buracos e 1 Elétron

O decaimento Auger pode ser analisado separadamente do espectro de PES da figura 17, e possibilita a análise química qualitativa e quantitativa dos materiais (exceto de H e He) a identificação de estados químicos e pode fornecer resolução espacial melhor do que XPS quando realizada empregando feixe de elétrons [71]. A exceção para os elementos é explicada pelo fato de que para ionizar elétrons 1s dos elementos H e He é muito difícil com as fontes convencionais porque o processo tem uma seção de choque muito baixa. Além disso, para realizar a espectroscopia Auger é necessário 3 elétrons envolvidos (camadas ou níveis). Isso porque os elétrons são ionizados ou excitados de uma dada camada interna, em sequência um outro elétron de camada externa vai preencher o buraco do caroço e o terceiro é ejetado. No caso do H e do He não temos esses 3 elétrons para participar do processo, é como se a camada 1s tivesse apenas elétrons de camada de valência que fazem ligações química, principalmente no caso do H. A partir do Lítio teria elétrons de camada interna e de valência, então o processo Auger poderia ocorrer e ser medido.

O decaimento de Auger ressonante é interessante pois o elétron pode ser transferido para uma molécula vizinha ou para o substrato antes que a relaxação possa acontecer, pois o elétron excitado se aloja em orbital antiligante da molécula, permitindo assim a determinação do seu tempo de transferência de carga via método de *Core-Hole Clock* (CHC).

2.8.2 Método *Core-Hole Clock* CHC

Esse método é importante no estudo de interfaces e superfícies, e pode ser usado na análise de transferência de carga que ocorre na escala de femtosegundos [71]. A dinâmica pode ser avaliada baseada nesse método, que consiste na análise da excitação e decaimento de camada interna e utiliza como referência o tempo de vida do buraco de caroço, sendo que fenômenos ocorrendo em escalas de tempo de femtosegundo ou até mesmo menores podem ser observados e avaliados.

Basicamente, o elétron transferido para o LUMO, ou algum nível eletrônico desocupado do material, através de algum processo de excitação da camada interna, gera um buraco de caroço, sendo que a relaxação pode ocorrer pelos processos descritos na subseção precedente. Caso o nível esteja deslocalizado o suficiente, o elétron excitado tem a probabilidade de tunelar ou

para a molécula vizinha ou para o substrato mesmo antes da relaxação do sistema ocorrer (Algo como o decaimento Auger do tipo normal). Se isso não ocorrer, o sistema sofrerá a relaxação via decaimento Auger do tipo ressonante. Pode-se estimar o tempo de transferência de carga como a razão entre os canais de decaimento Auger citados. Utiliza-se como referência uma espécie de relógio de monitoramento, que consiste no tempo de vida do buraco de camada interna. A figura 19 mostra o princípio de funcionamento do método CHC para o caso citado de espectroscopia.

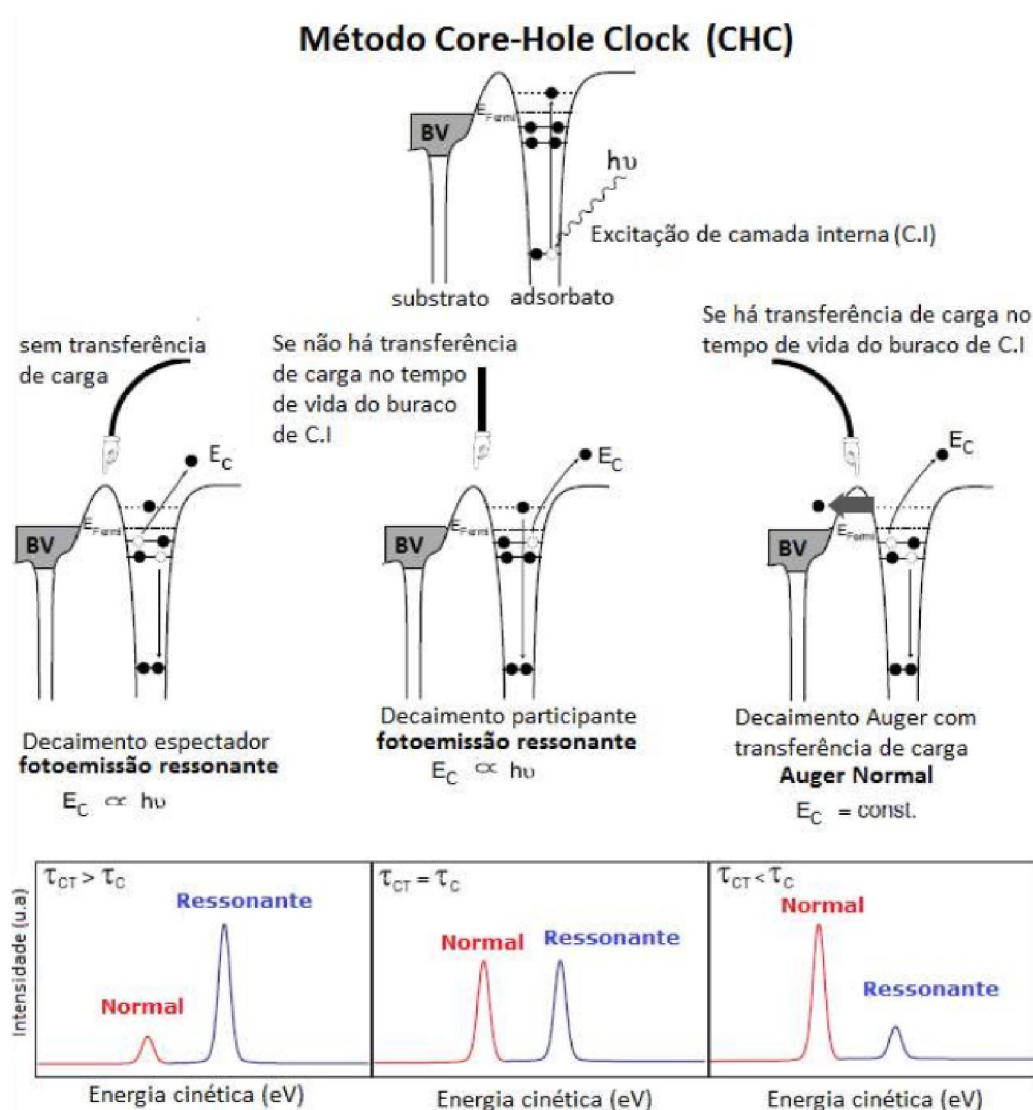


Figura 19 – Princípio do método CHC e as proporções esperadas entre as contribuições de Auger Normal e Ressonante. Adaptada de [71].

É possível, nos espectros, separar as contribuições Normal e Ressonante do decaimento Auger e pode ser visto na figura 19 a qual apresenta os casos em que o tempo de transferência de carga (τ_{CT}) pode ser maior, igual ou menor do que o tempo de vida do buraco de camada interna (τ_C).

Os excessos de energia possíveis também são compensados nesse processo de decaimento [71]:

- Se o elétron excitado permanecer no átomo, o espectro de decaimento será afetado pela variação de energia. Um aumento de energia $+\Delta h\nu$ força o aumento de magnitude do elétron Auger emitido, balanceando a energia. Esse processo também é conhecido como autoionização.
- Se o elétron for transferido para a molécula (*bulk*) antes de relaxar, o excesso de energia proveniente do fóton incidente permanece com o elétron transferido. Dessa maneira, a energia cinética do elétron Auger emitido permanece constante.
- Se o fóton incidente tem muito mais energia do que o máximo de ressonância pode-se afirmar que, aproximadamente, a interação entre o fotoelétron emitido e o sistema é desprezível e a resposta espectral medida é característica de decaimento do tipo Auger Normal. Isso é importante para identificação e separação das estruturas espectrais de diferentes canais de relaxação.

Esse método CHC é considerado aproximativo por utilizar curvas de decaimento exponenciais distintas, pois os dois processos de decaimento são independentes entre si. Podemos dizer então que a razão entre o número total de eventos entre os canais é inversamente proporcional à razão entre os tempos de decaimento (τ) [71], sendo I a integral e P os processos de decaimento de camada interna e transferência de carga (1 e 2):

$$I_{1,2} = \int (P_{1,2}(E))dE \quad (2.7)$$

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{\tau_2}{\tau_1} \quad (2.8)$$

O tempo de vida do buraco de referência é um valor constante e tabelado (τ_C), não variando com o ambiente químico do átomo. Podemos então estimar o tempo de transferência de carga (τ_{CT}) de forma que ele seja proporcional à razão entre as integrais dos componentes espectrais do Auger do tipo ressonante e do Auger do tipo normal, cuja constante de proporcionalidade é τ_C [71]:

$$\tau_{CT} = \frac{I_{Ressonante}}{I_{Normal}} \tau_C \quad (2.9)$$

Sendo que $I_{Ressonante}$ se refere à soma das componentes espectrais das contribuições espectador e participante. O tempo de transferência de carga tem como significado físico uma medida diretamente proporcional ao tempo de acoplamento entre os orbitais. Ainda, para realização dessa medida, é necessário que a energia do fóton incidente seja próxima do processo

ressonante em questão. O intervalo de valores acessíveis para o método CHC é de tal forma que $0,1\tau_C < \tau_{CT} < 10\tau_C$. Se estiver fora dessa zona confiável de medida, tanto para cima quanto para baixo, pequenas variações podem alterar o tempo de transferência de carga significativamente.

2.9 ESPECTROSCOPIA DE FOTOABSORÇÃO DE RAIOS X

A espectroscopia de fotoabsorção de raios X (XAS, do inglês *X-ray Absorption Spectroscopy*) exige uma fonte contínua de fótons de energia variável. Essa técnica tem como finalidade a análise dos níveis desocupados da amostra através da incidência de fótons de raios X de diferentes energias, de forma que um espectro de absorção possa ser obtido. A técnica se aproxima da espectroscopia UV-Vis.

A interação da luz com a matéria provoca diferentes processos que competem entre si e podem ser detectados, tais como: emissão de fotoelétrons, íons, elétrons Auger, fótons de fluorescência, entre outros. O espectro de XAS pode ser distinguido entre duas regiões, a antes e a depois da borda de absorção. Na região antes, a técnica é chamada de *Near-Edge X-ray Absorption Fine Structure* (NEXAFS), conhecida em português como espectroscopia de fotoabsorção de camada interna. A técnica pode ser empregada em 10 eV antes da borda de absorção e 20 eV após a borda [72]. As estruturas do espectro apresentam diferentes intensidades, sendo que podem representar através da sua área total as diferentes seções de choque referentes aos processos de excitação dos elétrons de caroço, possibilitando a análise das regiões desocupadas da substância estudada. Já a segunda parte, conhecida como EXAFS, fornece informações sobre a vizinhança, como a distância e as estruturas entre vizinhos próximos. No presente trabalho segue as análises de NEXAFS pelo fato das oscilações do EXAFS serem muito pequenas, especialmente para os elementos Carbono, Nitrogênio e Oxigênio [71]. A técnica da NEXAFS utiliza os feixes de raios X mole (0,1 keV a 5 keV). As diferentes regiões de um espectro de fotoabsorção está mostrada na figura 20.

A distinção é importante porque, na espectroscopia, os estados finais são mais suscetíveis a efeitos de muitos corpos quando comparados aos estados iniciais, o que significa que os espectros NEXAFS são mais facilmente calculáveis do que os espectros de fotoemissão. Além disso, a técnica é sensível ao ambiente químico das amostras, pois na borda de absorção é possível determinar a estrutura fina. As estruturas finas vêm dos processos de excitação para níveis moleculares desocupados.

E em oposição à técnica de fotoemissão, onde a energia dos fótons é fixa e a intensidade dos elétrons é medida em função da sua energia cinética, na NEXAFS a energia dos fótons de raios X é escaneada e a intensidade de raios X absorvido é medida através do coeficiente de absorção. Além disso, na técnica de fotoemissão, o estado final do fotoelétron emitido e capturado pelo detector deve ser um estado de elétron livre. O NEXAFS promove transições

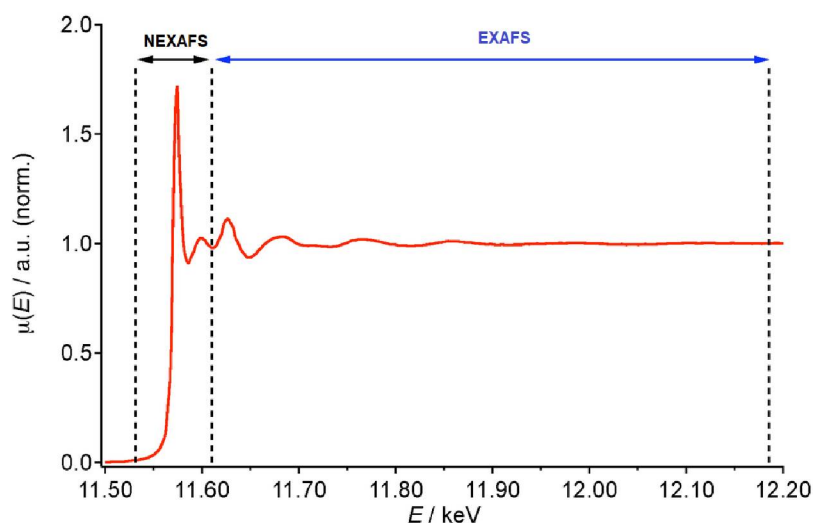


Figura 20 – Espectro de fotoabsorção indicando a região de NEXAFS e de EXAFS. Adaptada de [71].

para estados desocupados, onde tanto os fótons de fluorescência, elétrons Auger e fotoelétrons espalhados inelasticamente são medidos e o estado final é ligado.

Existem alguns métodos que possibilitam a obtenção de um espectro de NEXAFS. O método de detecção que utiliza todos os elétrons é chamado de produção total de elétrons, do inglês *Total Electron Yield* (TEY). Esse é um método indireto de obtenção de um espectro de NEXAFS pois não se mede a intensidade de raios X absorvidos, e sim os fotoelétrons que são criados pela absorção. O método de transmissão requer amostras muito finas, por utilizar como equação de análise a lei de Lambert-Beer (mostrada na figura 21), enquanto o TEY pode ser aplicado à amostras convencionais, incluindo de múltiplas camadas. No entanto, ainda é possível medir diretamente o espectro, através da medida dos elétrons Auger primários emitidos e é chamada de *Auger Electron Yield* (AEY), sendo uma medida de superfície mais sensível. Conforme os elétrons vão deixando a amostra, os elétrons Auger primários criam elétrons secundários espalhados, como um efeito cascata, que dominam a intensidade do método TEY.

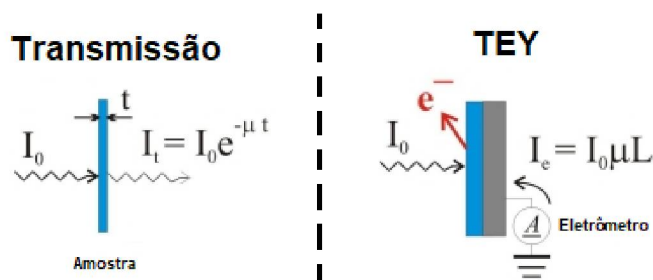


Figura 21 – Esquemáticos dos métodos de detecção via transmissão e TEY.

Esse método indireto é baseado na compensação de cargas retiradas do sistema através da aplicação de uma corrente de drenagem. Nesse experimento, um eletrômetro *Keithley* determina

a corrente necessária a fim de compensar as cargas geradas quando o feixe de raios X foi absorvido pela amostra. Quanto maior a absorção de fótons de raios X, maior será a corrente de drenagem. Um esquema ilustrando o método está mostrado na figura 21. O efeito cascata envolve muitos processos de espalhamento originados de uma certa profundidade. Elétrons criados muito internamente na amostra perdem muita energia para vencer a função trabalho do material e por isso não contribuem com o TEY. Usualmente essa profundidade é de alguns nanômetros para o TEY, enquanto para o AEY é menos de 1 nm [71].

Uma outra vantagem da técnica de NEXAFS é a dependência com a polarização da luz, possibilitando com isso determinar a orientação espacial ou a geometria molecular preferencial média da superfície da amostra em relação ao seu substrato. Em geral, as linhas dos laboratórios utilizam luz linearmente polarizada. As ligações e os orbitais moleculares podem ter orientação direcional e espacial, isto é, a direção da amplitude orbital máxima de um átomo excitado determina a dependência angular em um espectro de absorção. Dessa maneira, as intensidades das transições dependem da orientação do vetor campo elétrico em relação a orientação da molécula. Ainda, note que os orbitais do tipo σ^* apresentam uma amplitude orbital máxima ao longo do eixo da ligação, enquanto os orbitais do tipo π^* têm uma amplitude máxima normal à direção da ligação [72].

Uma molécula com dois átomos que possua as ligações do tipo π e σ pode apresentar direção preferencial, como mostrado na figura 22. O acoplamento do tipo π^* ou σ^* será favorecido através da orientação do vetor campo elétrico \vec{E} da radiação síncrotron de acordo com a orientação espacial \vec{O} dos orbitais envolvidos na transição.

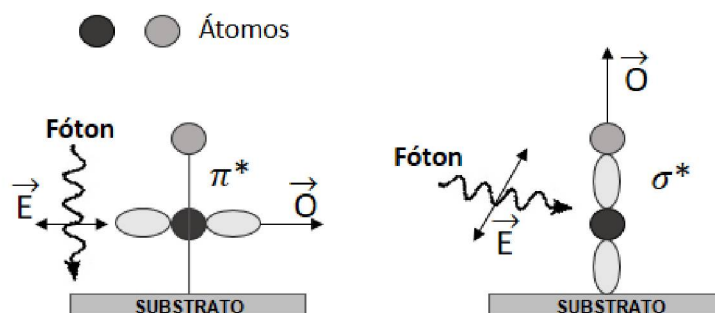


Figura 22 – Esquemático da dependência angular de uma molécula diatômica para o caso de dois ângulos de incidência diferentes (perpendicular à esquerda e rasante à direita.) Adaptada de [72].

Caso \vec{E} e \vec{O} estejam na mesma direção, a absorção se intensificará para essa transição em especial. Isso acontece pelo fato de que, em uma luz linearmente polarizada, a dependência angular do elemento de matriz de interesse assume uma simples forma proporcional a $\cos^2(\theta)$, onde θ é o ângulo entre o vetor campo elétrico incidente e a direção do vetor orientação.

Hähner [72] diz que a descrição quântica dos processos de excitação para um elétron,

utilizando a aproximação de dipolo, leva a uma equação que relaciona o estado inicial Ψ_i e o estado final Ψ_f com a seção transversal de absorção σ_x seguindo a Regra de Ouro de Fermi:

$$\sigma_x \propto |\langle \Psi_f | \mathbf{e} \cdot \mathbf{p} | \Psi_i \rangle|^2 \rho_f(E)$$

sendo \mathbf{e} o vetor campo elétrico unitário, \mathbf{p} o operador de transição de dipolo e $\rho_f(E)$ a densidade final de estados.

O autor ainda discorre que no caso de uma luz linearmente polarizada, a dependência angular do elemento de matriz de interesse $|\langle \Psi_f | \mathbf{e} \cdot \mathbf{p} | \Psi_i \rangle|^2 = |\mathbf{e} \langle \Psi_f | \mathbf{p} | \Psi_i \rangle|^2$ assume a forma simplificada discutida acima, pois considerando o estado inicial 1s e um orbital direcional qualquer do estado final, o elemento de matriz $\langle \Psi_f | \mathbf{p} | \Psi_{1s} \rangle$ aponta na mesma direção do orbital do estado final \mathbf{O} , deixando a intensidade da transição com a seguinte expressão, onde $\cos^2(\theta)$ aparece pela lei de Malus [72]:

$$I \propto |\mathbf{e} \langle \Psi_f | \mathbf{p} | \Psi_{1s} \rangle|^2 \propto |\mathbf{e} \mathbf{O}|^2 \propto \cos^2(\theta)$$

Temos, então, que o grau de orientação de um espectro NEXAFS é diretamente proporcional à dependência angular da amostra, e a intensidade será máxima quando $\theta = 0$. Na figura 22, é possível notar uma representação esquemática da origem da dependência angular em um espectro de NEXAFS para uma molécula diatômica adsorvida em um substrato com o eixo da molécula normal à superfície. Como um resultado das diferentes sobreposições entre \vec{E} e a direção dos orbitais do estado final \vec{O} , a ressonância em π^* se intensificará para uma incidência normal, enquanto a ressonância σ^* se intensificará para uma incidência rasante.

Para materiais poliméricos é um tanto quanto difícil a determinação de uma estrutura preferencial, visto que a orientação média é aleatória por serem amorfos em geral. No entanto, os polímeros conjugados apresentam heteroátomos em sua composição, como o enxofre, oxigênio e nitrogênio, de maneira que eles podem apresentar uma direção preferencial e então é possível determinar a direção da cadeia polimérica a partir deles [71].

Capítulo 3

PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

O presente capítulo tem como objetivo explicar o procedimento de obtenção das dispersões aquosas, deposição e tratamento dos filmes finos de óxido de grafeno e PEDOT:PSS e as técnicas empregadas para caracterizá-los.

3.1 OBTENÇÃO DO ÓXIDO DE GRAFENO A PARTIR DA OXIDAÇÃO DA GRAFITE

A grafite foi oxidada a partir do método de Hummers modificado conforme a literatura [40]. Em um balão de fundo redondo de 500 mL, 46 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4) - Anidrol 98% -, foi adicionado e o frasco foi colocado em banho de gelo. O ácido foi colocado sob agitação magnética a 1000 rpm, e então 1 g de nitrato de sódio (NaNO_3) - Vetec, 99 % - foi adicionado, seguido da adição de 2 g de grafite - Graflake da Nacional de Grafite, 99,84 % -. A agitação magnética foi mantida durante 10 minutos, e então 6 g de permanganato de potássio (KMnO_4) - Synth, 99 % - foi adicionado à mistura em pequenas porções de apenas alguns cristais durante os primeiros 30 minutos, sendo por volta de uma adição a cada 30 segundos. Após esse período, KMnO_4 foi adicionado em largas porções até a mistura apresentar coloração esverdeada. Então, a frequência de adição de KMnO_4 foi aumentada até que todo o material fosse colocado na mistura, sendo o tempo total de aproximadamente 1 hora. Com o frasco tampado, a agitação magnética foi mantida durante 75 minutos. Após esse tempo, 92 mL de água destilada à temperatura ambiente foi adicionada em pequenas quantidades no frasco de vidro bem lentamente, ainda em banho de gelo, por conta da reação ser altamente exotérmica. O banho de gelo foi então retirado e após 10 minutos, 280 mL de água deionizada a 80 °C foi adicionada lentamente no frasco e a mistura foi mantida sob agitação por 30 minutos. Para interromper o processo de oxidação, 10 mL de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) - Vetec, 30% - foi adicionado lentamente. A mistura foi então transferida para um béquer de 1 L e lavada com 1 mol L⁻¹ de solução aquosa de ácido clorídrico (HCl) - Neon, 37% - através da adição

de aproximadamente 330 mL do ácido no béquer, agitando por 15 minutos e descartando o sobrenadante. Esse processo com o ácido foi repetido por 3 vezes. O sólido foi então filtrado em um funil de Büchner com papel filtro e lavado com água destilada até neutralizar o PH em aproximadamente 7. O material foi então removido do papel filtro e seco em forno a 70 °C por 24 horas.

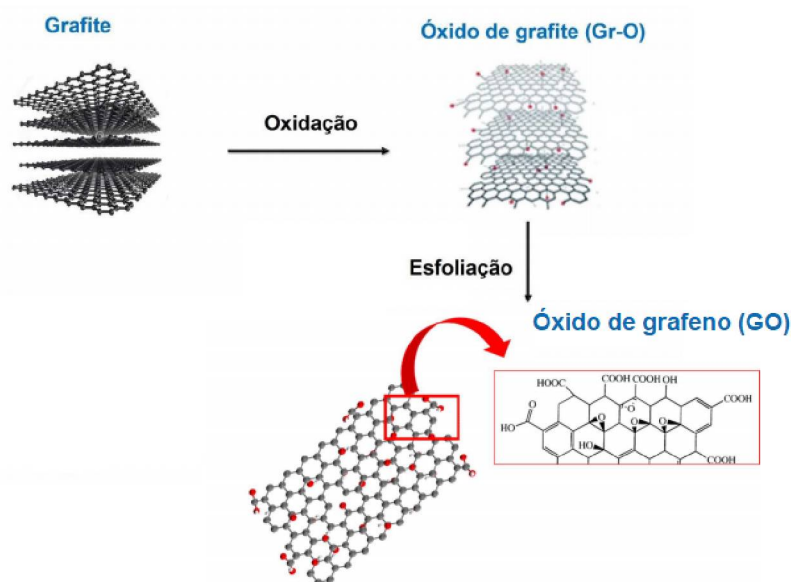


Figura 23 – Esquemático da obtenção do óxido de grafeno a partir da oxidação da grafite. Adaptada de [40].

O óxido de grafeno foi obtido por esfoliação mecânica da grafite oxidada descrita acima em banho de ultrassom no equipamento da Unique-USC, modelo 1880 com frequência e potência de 37 kHz e 154 W respectivamente. Brevemente, 25 mg da grafite oxidada foi adicionada em um balão de fundo redondo de 100 mL junto com 50 mL de água deionizada e sonificado durante 90 minutos via banho de ultrassom resfriado com pequenas porções de gelo. A mistura foi então centrifugada a 3500 rpm por 90 minutos, e o sobrenadante residual foi transferido para outro recipiente e centrifugado a 3500 rpm por mais 90 minutos. O GO é altamente dispersável em muitos solventes, principalmente a água. E essa dispersabilidade pode ser atribuída principalmente pela sua borda ionizável que contém grupos -COOH. A dispersabilidade máxima de GO em solução varia de 1 a 4 mg mL⁻¹ de água. E esse valor é importante para obter uma dispersão estável [40]. Ele varia em função do tipo de solvente e do grau de funcionalização do material durante a oxidação. No plano basal, o GO é hidrofóbico pois é formado por ilhas de anéis policíclicos aromáticos de benzeno não oxidados. Assim, o GO é uma molécula anfifílica, o que significa que apresenta um plano basal em quase totalidade hidrofóbico e bordas hidrofílicas [44].

A Concentração da dispersão foi determinada a partir da curva de absorvância obtida pela técnica de espectroscopia de Uv-Vis que será explicada nas seções posteriores. Matos [40] obteve uma curva de calibração a partir da absorção em 228 nm que corresponde à transição $\pi - \pi^*$

da ligação C-C de aromáticos. Correlacionando os máximos nessa banda e as concentrações, a equação utilizada é

$$C = \frac{Abs_{228nm} + 0,02}{54,3} \quad (3.1)$$

A concentração obtida através da equação 3.1 para a dispersão de GO foi de aproximadamente $5,0 \times 10^{-2} \text{ mg mL}^{-1}$ e então diluída para $2,1 \times 10^{-2} \text{ mg mL}^{-1}$ com água deionizada. O processo foi resumido na figura 23. A síntese do óxido de grafeno foi realizada em parceria com o Grupo de Química de Materiais (GQM), no Departamento de Química da UFPR, sob orientação do Professor Dr. Aldo Zarbin.

3.2 OBTENÇÃO DAS DIFERENTES RAZÕES MÁSSICAS

O material condutor polimérico utilizado para obter as diferentes razões mássicas do material compósito foi o PEDOT:PSS. Esse é um polímero comercializado pela empresa Sigma Aldrich, na qual a solução aquosa apresenta a fração em massa de polímero de 1,3 % (0,5 % de PEDOT e 0,8 % de PSS).

Foi estabelecido um volume fixo de 3 mL da dispersão de GO na concentração de $2,1 \times 10^{-2} \text{ mg mL}^{-1}$ em frascos de 4 mL de capacidade. Nesses frascos, foram inseridos diferentes volumes (V) de PEDOT:PSS conforme indicados na tabela 2. A tabela ainda exibe os volumes finais que se encontram em cada frasco, bem como as diferentes razões mássicas entre GO e PEDOT. A porcentagem dada na nomenclatura de cada compósito se refere a proporção em volume da solução polimérica com a dispersão de GO.

Tabela 2 – A tabela apresenta as diferentes nomenclaturas dos materiais compósitos, bem como o volume estabelecido de GO e os volumes adicionados de PEDOT:PSS. A tabela ainda exibe o volume final dos materiais e a razão mássica entre GO e PEDOT.

Material	V GO (mL)	V PEDOT:PSS (mL)	V final (mL)	mGO/mPEDOT
GO:PEDOT:PSS 1 %	3,00	0,043	3,043	0,293
GO:PEDOT:PSS 5 %	3,00	0,216	3,216	0,058
GO:PEDOT:PSS 10 %	3,00	0,432	3,432	0,029

Observe que o volume adicionado de PEDOT:PSS é muito menor do que o volume estabelecido de GO. Então, utiliza-se bem menos material polimérico em comparação com a dispersão de GO. A razão mássica indica ainda que a massa de PEDOT é maior que a de GO, fato esse esperado por conta do PEDOT ser um polímero com massa maior do que o óxido.

Depois de feita a mistura, os materiais foram submetidos a agitação magnética por um período de 24 horas. Essas dispersões foram então depositadas em diferentes substratos como será mostrado na seção a seguir.

3.3 PREPARO DOS FILMES POLIMÉRICOS

3.3.1 Deposição

As dispersões foram depositadas pela técnica de *drop casting* (gotejamento), mantendo fixo o volume de 100 μL , em substratos de vidro com dimensões de 1,5 x 1,5 cm^2 . Os filmes foram então deixados para secar à temperatura ambiente por 4 horas e então submetidos a aquecimento à 80 °C por 30 minutos. Essa temperatura é o limite superior para que o GO não reduza [40]. Os substratos de vidro foram divididos ao meio e apenas uma das metades foi submetida ao tratamento com o solvente etilenoglicol a fim de comparar os filmes finos sob mesmas condições. Além disso, diferentes volumes de 50, 75, 100, 150 e 200 μL dos materiais de GO:PEDOT:PSS foram depositados sob mesmas condições para avaliar a influência óptica e elétrica conforme a quantidade de material é depositada.

O material ainda foi depositado sobre polietileno tereftalato (PET) seguindo o procedimento indicado acima a fim de investigar as propriedades elétricas em função da estabilidade mecânica via deflexões.

3.3.2 Tratamento com Etilenoglicol

Como explicado, a literatura apresenta tratamentos a fim de melhorar a condutividade de PEDOT:PSS. Um deles é utilizar materiais compósitos, e o outro é utilizar solventes polares para promover segregação entre PEDOT e PSS. O que não foi realizado até então é empregar ambos os tratamentos. O solvente etilenoglicol (EG) foi escolhido pela sua alta temperatura de ebulição (permanecendo mais tempo em contato com o filme antes de evaporar), alta constante dielétrica (cujo motivo será explicado adiante) e baixa toxicidade.

O tratamento com EG foi realizado em uma das metades das amostras descritas na subseção precedente. O procedimento é realizado em três etapas. A primeira é a deposição via *drop casting* de 100 μL de EG nos filmes de GO:PEDOT:PSS já secos, e então deixados para secagem durante 24 h. Após esse período, foram aquecidos a 65 °C por 2 h usando uma placa de aquecimento.

Após a secagem de EG os filmes foram mergulhados (*dip casting*) no EG durante 60 s. Esse procedimento foi realizado para complementar o método de tratamento chamado *Drop + Dip casting*. Então, as amostras foram novamente mergulhadas, mas agora em água deionizada. A terceira etapa do tratamento foi submeter os filmes tratados ao aquecimento de 50 °C por 10 min para remover tanto a umidade quanto o solvente remanescente das amostras. Um esquema resumindo as etapas de deposição foi preparado e está mostrado na figura 24.

As amostras utilizadas para realizar medidas elétricas a baixa temperatura foram depositadas em substratos de vidro de dimensões 2,5 x 1,0 cm^2 cobertas com óxido de estanho

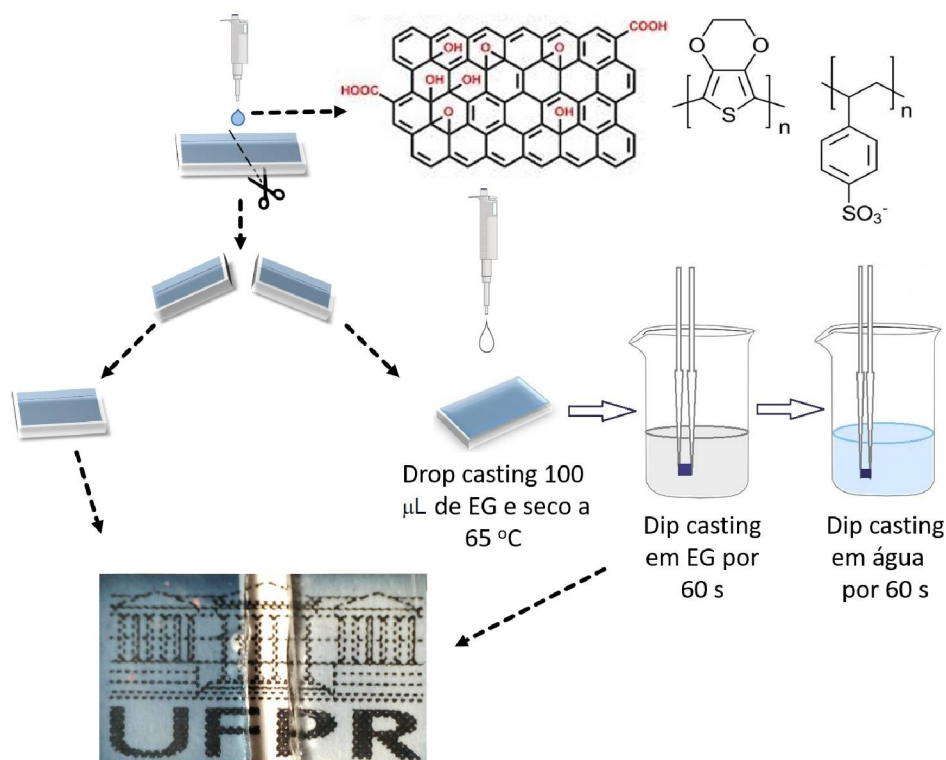


Figura 24 – Esquemático para resumir o procedimento experimental desde a deposição do material compósito até o tratamento com o solvente orgânico.

dopado com flúor (FTO). O FTO do meio da lâmina foi corroído usando zinco e uma solução aquosa de HCl (1:1 v/v), deixando então um canal de aproximadamente 1,3 cm separando dois lados opostos contendo FTO. O substrato então ficou com uma estrutura do tipo FTO/vidro/FTO. Então, 100 μL do material foi depositado por gotejamento sobre o canal de vidro, de forma que os dois lados com FTO ficassem sem o material a fim de que o contato elétrico não seja submetido à barreira Schottky. Uma foto desse substrato pode ser vista na parte (a) da figura 30.

3.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

As técnicas empregadas na caracterização dos materiais compósitos e posteriores interpretações são as descritas a seguir.

3.4.1 Microscopia de Força Atômica

A técnica de microscopia de força atômica (AFM, do inglês *Atomic Force Microscopy*) é utilizada para obter análises topográficas de diferentes tipos de amostras. O AFM opera basicamente através de uma ponta fina anexada a um cantiléver e um fotodetector que acompanha a posição do cantiléver através da reflexão de um feixe de laser que o atinge em sua parte superior. Através de uma resposta eletrônica da variação do laser, as informações sobre altura, rugosidade,

força da ponta, entre outras, podem ser adquiridas. Um esquema exemplificando a técnica se encontra na figura 25. A amostra é analisada em três dimensões espaciais com precisão atômica (décimos de nanômetro), utilizando uma base piezoelétrica.

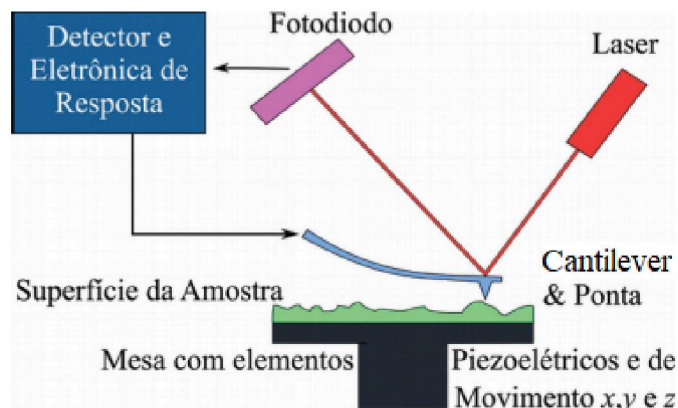


Figura 25 – Desenho esquematizando os pontos principais do equipamento AFM. Adaptada de [53].

A técnica pode ser empregada através de diferentes modos de operação, dependendo da força líquida de interação da ponta com a amostra. Em específico, nesse trabalho utilizou-se o modo de contato intermitente, que consiste basicamente na oscilação do conjunto ponta/cantilêver próximos à frequência de ressonância, aproximando-se e afastando-se da superfície. Assim, ocorre um contato intermitente com a amostra. A aquisição da imagem é feita através de uma varredura com certa área previamente determinada. As pontas utilizadas são as convencionais de silício dopado, com constante elástica nominal de 0.5 a 9.5 N/m ou 10 a 130 N/m, sendo as frequências de ressonância nominal de 45 a 115 kHz ou 204 a 497 kHz. A escolha da sonda foi feita dependendo das características da amostra.

Além disso, foram obtidos dois tipos de imagens. A imagem topográfica traz informações do aspecto morfológico do filme e é obtida a partir da mudança de amplitude no laser de monitoramento. Já a imagem de fase corresponde ao tipo de imageamento que permite distinguir diferentes domínios e fase dos materiais analisados. O princípio de obtenção dessas imagens é através da diferença de fase que surge quando o cantilêver passa por regiões em que a interação ponta-amostra varia, sendo monitorada a partir da frequência de ressonância da ponta. As imagens de fase e topográfica são obtidas na mesma região e simultaneamente, não necessitando mudar o modo de operação.

As imagens com informações morfológicas e de fase foram adquiridas no equipamento AFM Shimadzu, modelo SPM-9700, em parceria com o Grupo de Química de Materiais (GQM) sob orientação do Prof. Dr. Aldo Zarbin no Departamento de Química da UFPR. As imagens foram obtidas pela Prof^a. Dr^a. Camilla Oliveira, do Departamento de Física da UFPR.

3.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) é utilizada para analisar a superfície dos materiais, trazendo informações complementares ao AFM, e consiste basicamente em elétrons emitidos de um filamento aquecido (podendo ser de tungstênio, Hexaboreto de lantânio (LaB_6) ou de emissão de campo (FEG)) que passam por uma coluna submetida a alto vácuo e são acelerados a partir de certa diferença de potencial entre um ânodo (grade) e o cátodo (o filamento). Para colimar o feixe, utiliza-se lentes magnéticas (condensadora e objetiva), que são bobinas eletromagnéticas que conseguem interagir com o feixe eletrônico e diminuir seu ângulo de abertura. Como o nome diz, é feita uma varredura de certa área delimitada, sendo que uma bobina eletromagnética é a responsável por fazer o feixe oscilar em cima da amostra. As imagens podem ter perspectiva tridimensional, apesar da análise ser feita apenas em duas dimensões. As imagens são obtidas através da detecção dos elétrons emitidos, podendo ser de naturezas distintas (elétron retroespalhado ou secundário). A interação do feixe com a amostra produz ainda elétrons do tipo Auger, catodo-luminescência e emissão de raios X característicos da amostra. As amostras precisam ser condutoras para a boa aquisição das imagens. Caso elas não sejam, é necessária a metalização com ouro ou cromo, por exemplo. O processo de obtenção das imagens é a partir da variação do contraste em função do número de elétrons ejetados da superfície do material.

As imagens foram obtidas no microscópio Tescan, modelo MIRA 3 FEG-SEM com resolução de alguns nanômetros e magnificações de até 300 kX, também localizado no GQM-UFPR. A tensão utilizada para obtenção das imagens foi de 15 kV.

3.4.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão

Essa técnica foi empregada para analisar a morfologia interna dos filmes, não ficando restrita apenas a superfície das amostras.

Como na técnica de MEV, a microscopia eletrônica de transmissão (MET) consiste no imageamento a partir da interação de um feixe de elétrons com a amostra. Como explicado no MEV, o feixe de elétrons pode gerar diferentes tipos de respostas, sendo que na microscopia de varredura o que interessa são os elétrons retroespalhados e/ou secundários. Além dos outros tipos do elétron Auger e emissão de raios X, elétrons podem passar pela amostra, e também apresentam diferentes naturezas. O de interesse é o elétron transmitido, mas ocorre simultaneamente com o elétron difratado e com o espalhado inelasticamente.

A geração do feixe de elétrons no MET se dá pela mesma forma do MEV, com os mesmos tipos de canhões. A diferença é que no MET, existem mais lentes eletromagnéticas, como duas condensadoras, duas objetivas, lente intermediária e lentes projetoras. Todas em um ambiente de alto vácuo e com a função de focalizar o feixe eletrônico acelerado pela diferença

de potencial entre o cátodo e o ânodo. A amostra é posicionada em uma grade condutora, tal que o feixe que é transmitido seja o responsável pela formação da imagem.

As imagens dos materiais compósitos foram obtidas no microscópio JEOL modelo JEM 1200EX-II operando a 120 kV no Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da UFPR. A resolução desse microscópio é de até 0,5 nm e a magnificação de até 600 kX.

As amostras precisam ser preparadas de forma que fiquem transparentes em cima da grade metálica colocada no equipamento para permitir que o feixe de elétrons a atravesse. Para o preparo das amostras, 10 μ L do compósito diluído (adicionando 1 mL de água deionizada em 0.5 mL do compósito) foi depositada em cima de uma tela metálica revestida com filme de parlódio de 500 mesh e deixada a secar a temperatura ambiente. Para o tratamento com EG, outra amostra foi depositada em outra tela e o tratamento seguiu como descrito na seção anterior.

3.4.4 Medidas de Molhabilidade

Essa medida serve para determinar o ângulo de contato entre uma pequena gota de água depositada em cima dos filmes a fim de determinar sua hidrofobicidade. É notório, através de uma fotografia, observar diferenças significativas no formato da gota depositada sobre os filmes depois de secos, e o formato é determinado pelo equilíbrio termodinâmico entre as fases sólida (substrato), líquida (gota) e gasosa (atmosfera), e ele é descrito pela equação de Young, onde γ_{SG} é a tensão de interface sólido-gasoso, γ_{SL} é a tensão de interface sólido-líquido e finalmente γ_{LG} é a tensão de interface líquido-gasoso (conhecida como tensão superficial) [53]. θ_C é o ângulo de contato determinado experimentalmente [73]. Este ângulo é definido como o ângulo entre um plano tangente a uma gota do líquido e um plano contendo a superfície onde o líquido se encontra depositado. Os vetores associados com as interfaces para definir o ângulo de contato podem ser observados na figura 26 [73]:

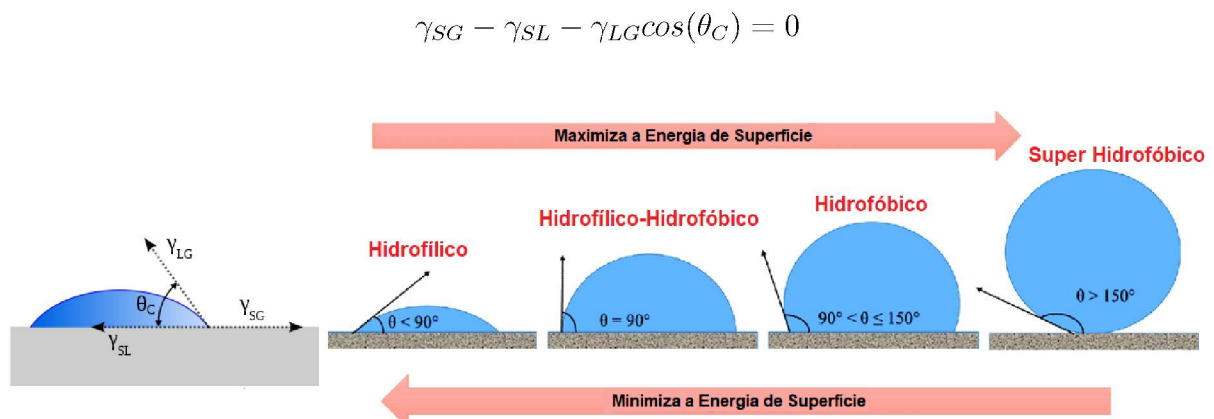


Figura 26 – Desenho esquematizando os vetores usados na equação de Young e os diferentes casos de hidrofobicidade. Adaptado de [73].

Através de uma fotografia de uma gota de aproximadamente $10\ \mu\text{L}$ depositada sobre o filme e com o auxílio do software Ink Scape, foi possível determinar esse ângulo, e sua interpretação é simples [74]: Caso $\theta_C = 0^\circ$, a superfície é dita perfeitamente molhável. $0^\circ < \theta_C < 90^\circ$, a superfície é dita majoritariamente molhável, ou hidrofílica. Já para o caso onde $\theta_C = 90^\circ$, a superfície é dita Hidrofílica-Hidrofóbica. Para $90 < \theta_C \leq 150^\circ$ a superfície é hidrofóbica e no caso $\theta_C > 150^\circ$ a superfície é super hidrofóbica. Os casos podem ser observados na figura 26.

Fisicamente, o ângulo de contato significa que se o filme for mais hidrofílico a energia de superfície é minimizada fazendo com que a área de contato seja maximizada.

3.4.5 Espectroscopia Raman

Observado experimentalmente pelo físico indiano Chandrasekhara V. Raman, o efeito que leva seu sobrenome revela informações químicas e estruturais de diversos materiais. Essa técnica fotônica, basicamente, é a incidência de uma luz monocromática altamente coerente e colimada com um valor de frequência de pulso bem determinada, que é espalhada ao incidir no material estudado. A luz espalhada que tem a mesma frequência da luz incidente não revela informações sobre o material e é chamada de espalhamento Rayleigh. Já a luz que revela características intrínsecas do material analisado corresponde a uma pequena porção de luz espalhada inelasticamente devido a interação da luz com a matéria, e é conhecido como espalhamento Raman [75]. A luz utilizada na espectroscopia Raman encontra-se no infravermelho próximo e visível. As microondas trazem informações rotacionais e maiores energias, acima do visível, trazem informações relacionadas a transições eletrônicas.

Essa técnica foi empregada com o intuito de observar informações químicas e estruturais a partir dos modos vibracionais das ligações nos filmes estudados.

Os espectros Raman foram obtidos no equipamento Renishaw Raman Imaging Microscope System 3000, acoplado a um microscópio ótico nas dependências do Grupo de Química de Materiais do Professor Dr. Aldo Zabin. O microscópio ótico focaliza a radiação incidente em uma área de resolução espacial de aproximadamente $1\ \mu\text{m}^2$ através de uma lente objetiva de 50x. O laser utilizado foi de Ar^+ com comprimento de onda de 514,5 nm, potência de 1mW.

3.4.6 Espectroscopia Ultravioleta-Visível

Essa técnica foi utilizada com o intuito de observar os valores de transmitância dos filmes e também verificar a composição de amostras através do espectro de absorção.

Essa caracterização é dada pela incidência de uma luz policromática em um monocromador, que então incide sobre a amostra e parte da luz é transmitida e parte dela é absorvida. Varre-se diversos comprimentos de onda a fim de observar em quais deles está acontecendo a transmissão e absorção. Conhecendo-se a quantidade de luz incidente e a quantidade de luz

detectada depois da passagem pela amostra, consegue-se determinar ambos os espectros. As amostras podem ser tanto depositadas em forma de filmes finos em diversos substratos (como vidro e quartzo), quanto em sua forma líquida em cubetas de quartzo.

As medidas utilizando essa técnica foram realizadas no laboratório do GQM-UFPR no equipamento Shimadzu, modelo UV-2450.

3.4.7 Espectroscopia de Elétrons Auger e NEXAFS

As medidas de NEXAFS e Auger ressonante foram realizadas na linha espectroscópica de raios X moles (SXS)¹ no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) na cidade de Campinas, no estado de São Paulo, pela Prof^a. Dr^a. Maria Luiza Rocco. No arranjo experimental pode-se utilizar 4 diferentes monocromadores, sendo cada um deles indicado para uma faixa de energia. A fim de cobrir a região de absorção da camada K do enxofre (S 1s), o monocromador escolhido foi o duplo cristal de silício Si(111), utilizado para fornecer fótons com largura de 0,38 eV, sendo essa a resolução de energia. Além disso, esse monocromador permite trabalhar com energias do fóton entre 2010 e 5500 eV.

A montagem experimental consiste basicamente em um manipulador de amostras e um analisador de elétrons do tipo hemisférico acoplados internamente a uma câmara de ultra alto vácuo. O vácuo é mantido através de bombas mecânicas, turbo moleculares, iônicas e sublimadoras de titânio. Antes do experimento as amostras são fixadas, com o auxílio de fitas dupla face de carbono, em suportes limpos com álcool isopropílico. Pode-se, ainda, colocar um pouco de cola prata para melhorar o contato elétrico. O conjunto é então inserido em uma pré-câmara de vácuo e assim que a pressão atingir em torno de 10^{-8} mbar, a amostra é transferida para a câmara de medidas com auxílio de um braço mecânico.

Os espectros de NEXAFS foram obtidos através do método de produção total de elétrons (TEY)², explicado na subseção 2.9, que foi acoplado no analisador de elétrons descrito acima. Durante a medida da corrente de drenagem da amostra, foi feito o monitoramento do fluxo de fótons usando uma tela de ouro. Essa medida foi feita para minimizar as flutuações na intensidade do feixe através da normalização dos dados do NEXAFS pelo espectro de fluxo. Então, apesar de serem experimentos distintos (RAS e NEXAFS), com modos de detecção diferentes, é possível de na mesma câmara de medidas os dois experimentos serem realizados, não necessitando uma nova montagem experimental. Isso é interessante, complementando, pelo fato de no caso do RAS ser necessário saber a energia do elétron ejetado, e no caso do NEXAFS ser apenas uma contagem da quantidade de elétrons ejetados em função da energia do fóton incidente, não necessitando assim do analisador para discriminar a energia dos elétrons emitidos. Porém, aproveita-se o mesmo ambiente e a linha de luz do laboratório.

¹ Acrônimo do inglês *Soft X-ray Spectroscopy*

² Acrônimo do inglês *Total Electron Yield*

Para calibrar a escala de energia dos fótons, foi utilizado o valor da transição L_{III} do molibdênio ($2p_{3/2} \rightarrow 4d$) que é bem estabelecido e vale 2520 eV. Mudando o ângulo de incidência do feixe de raios X e monitorando o espectro de NEXAFS, foi possível estudar a dependência de polarização do composto e obter informações sobre o ordenamento e orientação das cadeias poliméricas. Um analisador de energia de elétrons do tipo hemisférico com energia de passagem de 20 eV foi utilizado para obter o espectro de decaimento Auger (RAS). As funções Gaussiana (G) e Lorentziana (L) e o ajuste de fundo foram empregados para deconvoluir os espectros RAS, usando o programa CasaXps, e obter o tempo de transferência de carga dos materiais.

Tanto para o estudo da orientação das cadeias poliméricas como para a obtenção do tempo de transferência de carga, é possível usar outros elementos, além do enxofre, ou seja, poderia ser usado o carbono ou oxigênio no caso das amostras estudadas nessa dissertação. No entanto, foi utilizado o enxofre (camada K, 1s) pelo fato do LNLS possuir uma linha de luz muito bem preparada em termos de fluxo de fótons e resolução para a borda 1s do enxofre. Além disso, o espectro de Auger ressonante (RAS) se torna mais simples em termos de interpretação pois envolve apenas transições de camadas internas (KLL). Para o espectro NEXAFS fica mais evidente os ambientes químicos do enxofre (presente tanto no PEDOT quanto no PSS). Outro motivo seria pelo fato de que para tentar outros heteroátomos, como o carbono e o oxigênio, precisa de outra linha de luz, mas resultados prévios não demonstraram sucesso porque geralmente há contaminação da linha de luz com carbono e eventualmente oxigênio, tornando muito difícil o tratamento e interpretação de dados [71]. Um último motivo para a utilização do enxofre é porque o espectro RAS na borda 1s do carbono e do oxigênio é muito congestionado e de difícil interpretação por envolver processos com elétrons da camada de valência (número elevado de canais de relaxação possíveis para esse processo). Para elementos mais leves, o Auger participante apresenta considerável seção de choque (probabilidade de ocorrência), o que aumenta a complexidade dos espectros e a presença de bandas largas, sendo praticamente impossível de identificar as contribuições devido a Auger espectador, participante e normal [71].

3.4.8 Medida de Resistência de Folha: Quatro Pontas

A medida de resistência de folha é comumente utilizada em filmes finos uniformes em espessura. Essa medida pode ser realizada em diferentes modos, como a medida direta utilizando contato de 4 pontas, ou indiretamente através de medidas de corretes de Foucault. A resistência de folha é invariante frente o tamanho da amostra e por isso pode ser empregada para comparar propriedades elétricas de dispositivos de diferentes tamanhos.

Essa técnica é um caso especial do método de medida de Van der Pauw, utilizado para medir resistividade e coeficiente Hall de diferentes amostras com diferentes geometrias, mas que apresentem espessura uniforme. Existem diferentes métodos de realizar essa medida. O utilizado nessa dissertação é o posicionamento linear das pontas de medida, exemplificado pela

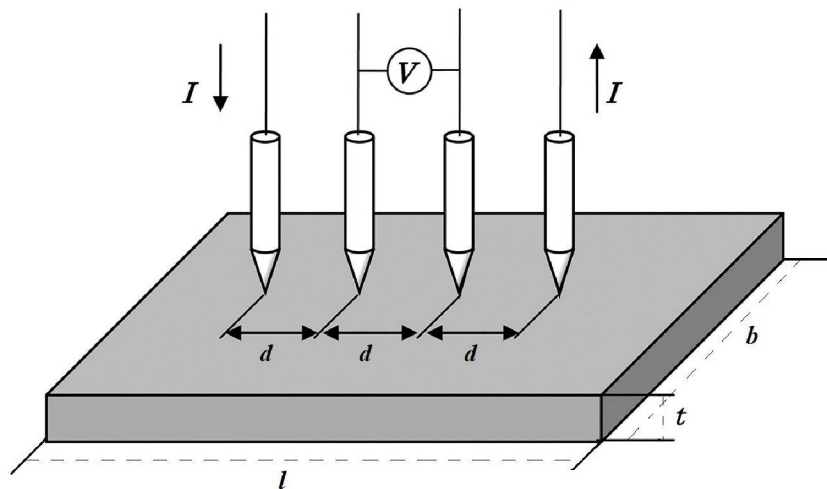


Figura 27 – A figura ilustra a técnica de medição a quatro pontas da resistência de folha. I representa a corrente e V a tensão. l é o comprimento do filme, t é a espessura e d é a distância que separa as pontas. Adaptada de [53].

figura 27. Outra montagem comum seria aplicando os contatos elétricos nos vértices de uma amostra quadrada. A diferença de resposta entre eles é que a montagem linear tem dependência na direção de detecção (direta ou reversa). Para esse caso, é necessária uma correção geométrica feita pelo próprio equipamento de medida a fim de determinar (a partir do espaçamento das pontas e da região de medida) os valores da medida em uma região quadrada, cujo motivo será explicado adiante.

A fim de avaliar a performance elétrica dos filmes finos, foi empregada a técnica de medida de resistência elétrica de folha a 4 pontas no equipamento Jandel, modelo Universal Probe. O equipamento possui 4 pontas alinhadas de forma que o espaçamento entre elas seja bem definido e fixo, distantes de 1,0 mm entre si. Através de um sistema de molas, é possível estabelecer um regime de força com que as pontas tocam na amostra. Nas medidas apresentadas foi usada a força de contato ponta-amostra de 0,2 N pois acima dessa força as pontas furaram o filme e abaixo não apresentou medida estável. A medida basicamente consiste em aplicar uma corrente elétrica nas pontas externas e medir a queda de tensão nas pontas internas, como indicado na figura 27. A medida é realizada quando o valor de resistência de folha se estabilizar no visor do equipamento, indicando que o regime de corrente escolhido é o adequado. Para esse método de medida, existem dois regimes de medição, a direta e a reversa, sendo que ambas devem resultar em valores próximos. Em cada filme foram realizadas 10 medidas em diferentes regiões para ter uma estatística estabelecida.

Apontando às equações, a medida se baseia no mecanismo em que quando certo campo elétrico (E) é aplicado no material, uma densidade de corrente (J) flui sobre a amostra, sendo a

condutividade do material (σ) a constante de proporcionalidade entre as grandezas, de forma que

$$J = \sigma E \quad (3.2)$$

A unidade de σ é siemens por metro ($S \cdot m^{-1}$). A resistividade do material (ρ) é definida como o inverso da condutividade e sua unidade convencional é $\Omega \cdot cm$. Agora supondo a amostra com um formato de paralelepípedo, como na figura 27, a resistência elétrica (R) é determinada por (onde l é o comprimento, b a largura e t a espessura do filme):

$$R = \rho \frac{l}{bt} \quad (3.3)$$

Se $l=b$, no caso de um quadrado, a equação acima se reduz a

$$R = \frac{\rho}{t} = R_f \quad (3.4)$$

onde R_f é a resistência de folha. A unidade de resistividade é expressa em $\Omega \cdot m$, que de forma completa seria $\Omega \cdot m^2/m$ (resistência \times área/comprimento). Quando essa grandeza é dividida pela espessura (em metros), fica: $(\Omega \cdot m^2/m)/m = \Omega$. O termo que se cancela (m/m) representa o caso "quadrado", fazendo com que a resistência de folha tenha a unidade exclusiva denominada ohm/quadrado ($\Omega \square^{-1}$), que é dimensionalmente igual a Ω .

Essa unidade representa o fato de que uma folha quadrada com resistência de folha igual a $10 \Omega \square^{-1}$ apresenta resistência de 10Ω independentemente do tamanho desse quadrado. Isso que permite comparar filmes finos de diferentes tamanhos.

3.4.9 Ciclos de Torção

Ciclos de torção se referem às deflexões dos filmes em substratos flexíveis. Para realizá-los, os filmes foram depositados sobre o substrato de PET comercializados pela empresa Delta Technologies. Os substratos foram submetidos a até 1000 ciclos de torção, sendo realizadas medidas de resistência de folha em determinados ciclos a fim de monitorar a estabilidade das medidas elétricas frente a estabilidade mecânica.

As deflexões foram realizadas utilizando um aparato experimental feito de forma simples e exemplificado na figura 28 parte (a). O PET é posicionado entre as presilhas. O limitador de abertura é quem proporciona o abre-fecha do equipamento sob mesmo ângulo em todos os ciclos. O ângulo estabelecido para a deflexão é o de 45° e a foto exemplificando o ensaio está mostrada na parte (b) da figura 28.

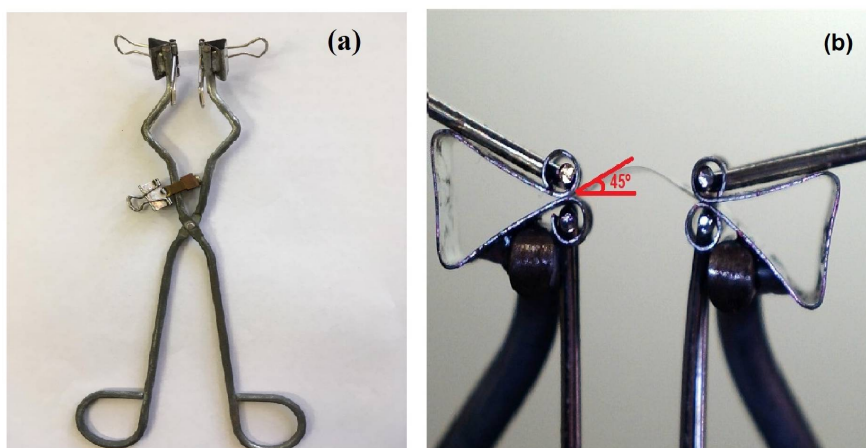


Figura 28 – A figura ilustra (a) o aparato experimental para realizar o ciclo de torção e (b) a deflexão controlada de 45° do PET.

3.4.10 Medidas Elétricas com Variação de Temperatura

Para empregar o estudo da condutividade em função da temperatura em filmes poliméricos proposto por Nevill Mott, explicado no capítulo 2, foram feitas as medidas descritas a seguir. Necessita-se de medidas variando temperatura para verificar o mecanismo de condução e quem contribui para o transporte de cargas em um material compósito.

As medidas elétricas em função da temperatura consistem em curvas de corrente em função da tensão em diferentes temperaturas. Elas foram medidas no equipamento Analisador de Parâmetros de Semicondutores da Keysight, modelo B1500A. As amostras foram submetidas ao equilíbrio térmico com nitrogênio líquido, a uma temperatura de aproximadamente -123 °C.



Figura 29 – A foto exhibe o aparato experimental para a realização das medidas elétricas variando a temperatura. O número 1 refere-se à bomba de vácuo. 2 é o tubo metálico a ser mergulhado no nitrogênio líquido no recipiente 3.

Para resfriar os filmes, foi usado um tubo de metal (parte 2 da figura 29) como um criostato, com conexões elétricas e um termopar e estão mostrados na figura 30 parte (a).

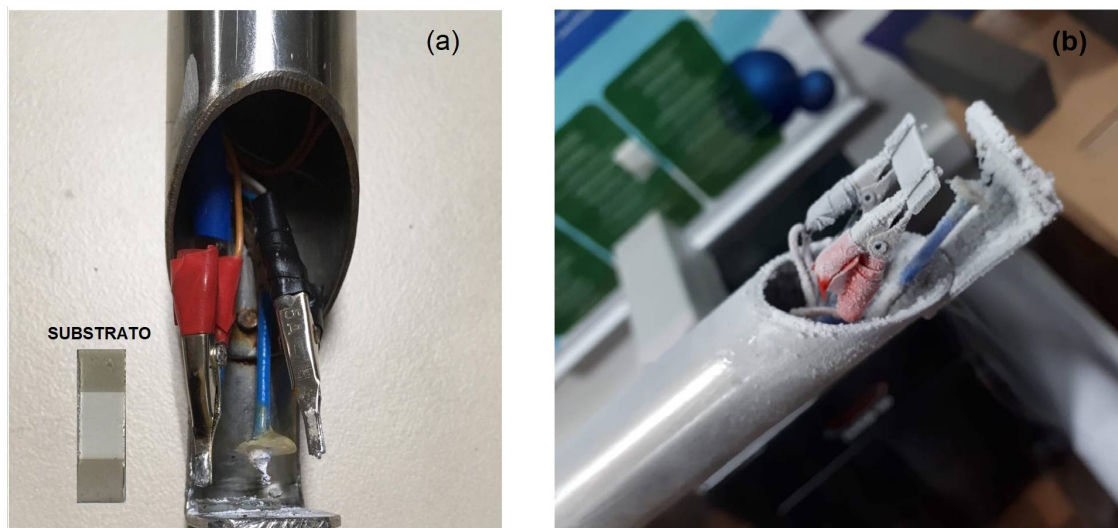


Figura 30 – As fotos ilustram (a) os terminais elétricos a serem conectados nos eletrodos de FTO das amostras e o termopar e (b) uma amostra medida sem ser submetida ao vácuo com toda a umidade presente congelada ao entrar em contato com o nitrogênio líquido.

Esse tubo metálico foi selado e submetido à um vácuo primário através da bomba mostrada na parte 1 da figura 29 a fim de evitar a formação de gelo na superfície do filme depois de posto em contato com o nitrogênio líquido dentro do recipiente da parte 3 da figura 29, algo que acarreta em perda da medida elétrica. A formação de gelo pode ser vista na figura 30 parte (b).

Um multímetro foi conectado ao termopar a fim de monitorar as mudanças de temperatura. Quando o sistema atinge o equilíbrio térmico a -123°C o tubo de metal é retirado do nitrogênio e o aumento da temperatura monitorado. Em certas temperaturas em uma rampa de passo 10°C , as curvas de corrente em função da tensão foram obtidas. A aquisição de dados é muito rápida, o que garante que a temperatura não se altere durante a medição. Todas as medidas foram realizadas em ambiente de vácuo primário.

Capítulo 4

DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

O objetivo desse capítulo é apresentar os resultados e suas interpretações e está dividido em duas partes, basicamente. A primeira será destinada a exibir a melhor razão mássica entre GO e PEDOT. A segunda parte finda a discussão dos resultados obtidos após o tratamento com etilenoglicol e propor o mecanismo envolvido nas melhoras verificadas. As medidas foram realizadas mais de uma vez em diferentes amostras (seguindo o mesmo procedimento de preparo) a fim de verificar a reprodutibilidade do que será apresentado.

4.1 A MELHOR RAZÃO MÁSSICA

4.1.1 Transmitância e Morfologia

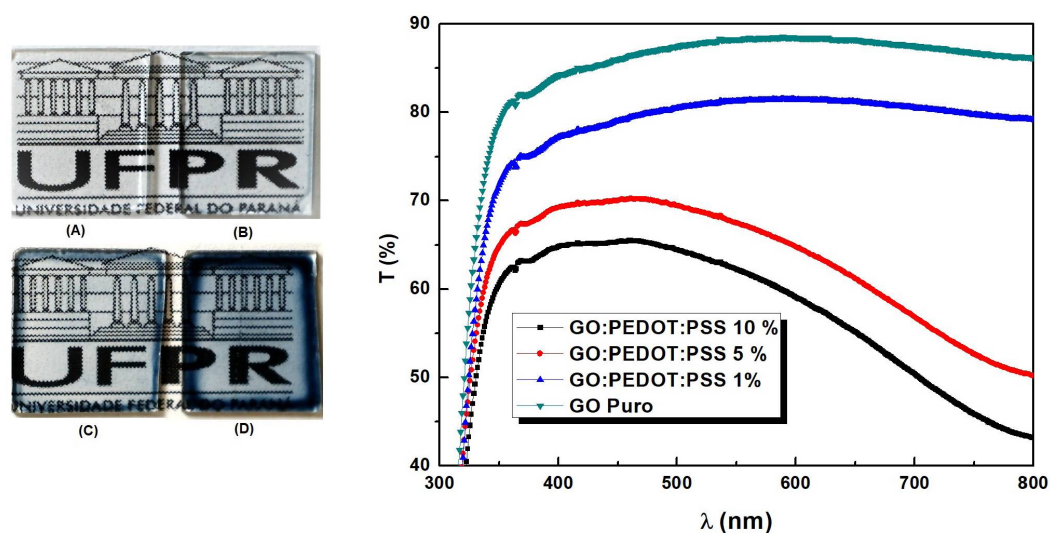


Figura 31 – A figura a esquerda apresenta as fotografias dos filmes de (A) GO puro; (B) GO/PEDOT:PSS 1%, (C) 5% e (D) 10%. A figura da direita apresenta os gráficos das transmitâncias em função dos comprimentos de onda.

Os filmes obtidos pela técnica de gotejamento estão dispostos na figura 31. Nela podemos observar os materiais compósitos de GO:PEDOT:PSS 1, 5 e 10%, além do filme puro de GO.

Os gráficos de transmitância correspondentes a essas amostras também estão mostrados na figura 31. Nele podemos observar que o material compósito de 1% apresenta maior transmitância por ter menos material polimérico em sua composição, e se aproxima do comportamento do filme puro de GO. Conforme aumenta a proporção, a transmitância diminui, mas mesmo para o de 10% ainda apresenta valores acima de 65%.

A morfologia dos diferentes compósitos de GO:PEDOT:PSS, bem como do GO e do PEDOT:PSS puros, foi estudada através das técnicas de AFM e MEV, descritas no capítulo 3.

As imagens obtidas pela técnica de MEV estão dispostas na figura 32. Dentre os compósitos analisados, o mais uniforme observado foi o GO:PEDOT:PSS 5%. Ele apresenta pequenas aglomerações, mas é mais liso do que os outros materiais compósitos, visto que para a proporção de 1% as folhas não estão tão organizadas sobre o substrato, e para a razão de 10% existem maiores aglomerações, fazendo com que o filme aparente ser mais rugoso e menos uniforme.

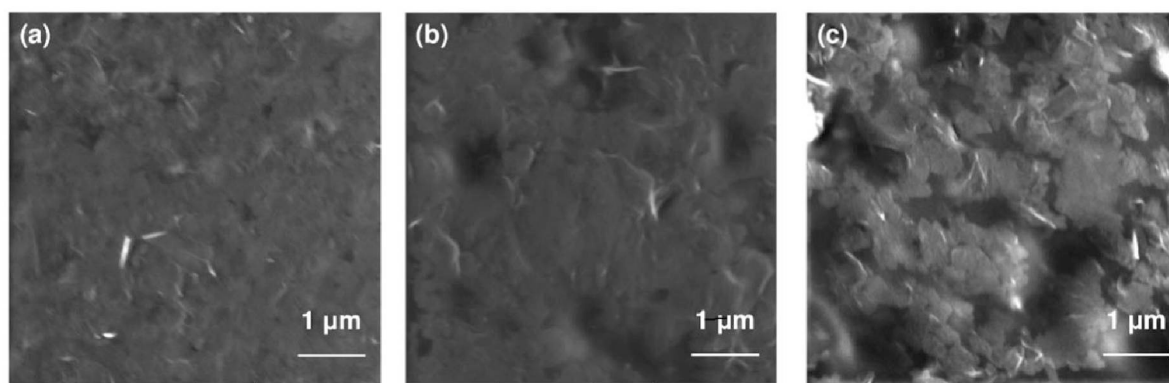


Figura 32 – Imagens de MEV dos filmes de (a) GO:PEDOT:PSS 1%, (b) GO:PEDOT:PSS 5% e (c) GO:PEDOT:PSS 10%.

As imagens obtidas pelo AFM estão dispostas na figura 33. Para o filme de GO puro, a figura mostra uma superfície rugosa formada pela sobreposição das folhas de GO, enquanto para o filme de PEDOT:PSS puro, tem-se uma superfície mais homogênea. Ainda, novamente é possível observar que a razão de 5% é aparentemente a mais uniforme e organizada.

Para as diferentes razões mássicas de GO e PEDOT:PSS é possível observar filmes com características intermediárias em comparação com seus componentes separados. E a justificativa para se obter amostras assim se encontra na conjuntura estrutural dos filmes, onde o polímero penetra entre o óxido de grafeno, fazendo com que ele se organize melhor em cima do substrato [27], estando de acordo com os resultados obtidos pelas imagens de AFM e MEV.

O comportamento elétrico do filme está associado com o ordenamento dele. Lima [53] descreve que o melhor ordenamento dos filmes acarreta em melhorias na sua condutividade elétrica, visto que a mobilidade dos portadores de carga é melhorada. Esse efeito também pode

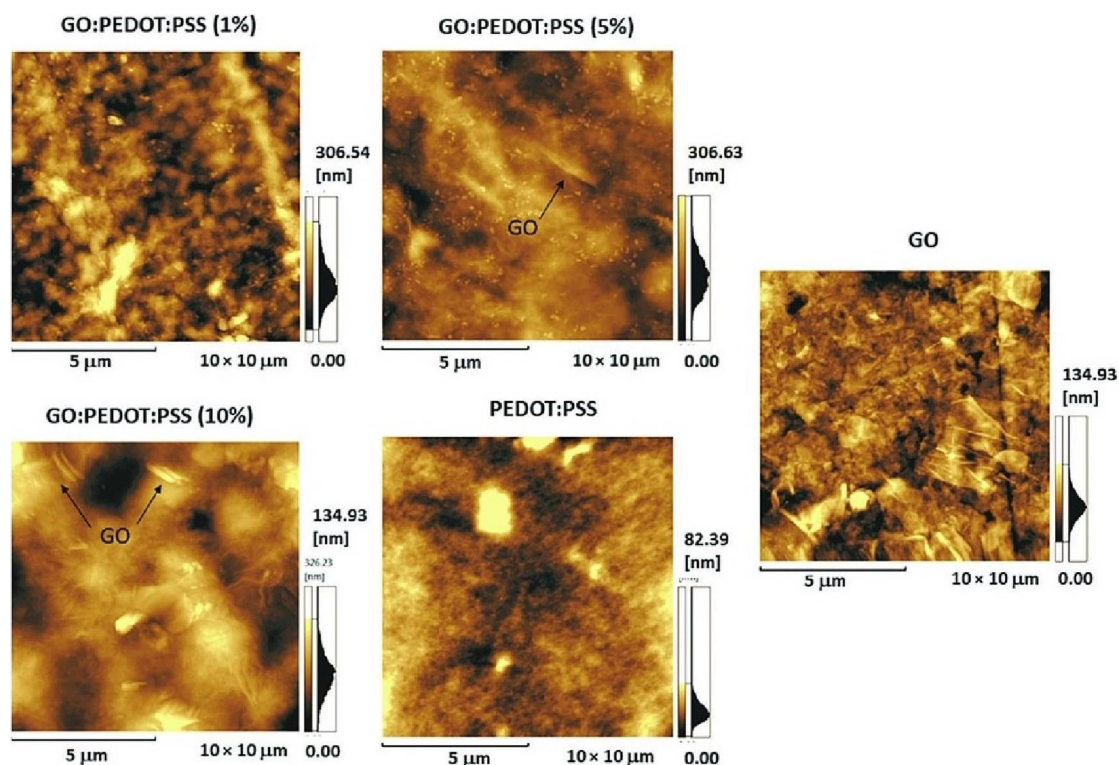


Figura 33 – Imagens de AFM dos filmes de GO:PEDOT:PSS 1%, GO:PEDOT:PSS 5%, GO:PEDOT:PSS 10% e dos filmes puros de GO e PEDOT:PSS.

ser em função das interações entre os orbitais $\pi - \pi$ do GO e do PEDOT. Ainda, essa interação será aprimorada quanto melhor for a organização estrutural dos componentes da amostra, pelo fato da mobilidade dos portadores ser proporcional à condutividade elétrica do material, o que acontece quando o PEDOT melhor recobre o entorno das folhas de GO. Essa análise morfológica também serve para mostrar uma tendência à melhor razão mássica de polímero e GO, visto que o mais uniforme se encontra na razão de 5%, que será discutida ao longo do texto.

4.1.2 Mudanças a Nível Molecular

Motivado pelas mudanças morfológicas das amostras, desejou-se investigar as mudanças a nível molecular. Através das técnicas de espectroscopia Raman, NEXAFS e Auger Ressonante, respostas chaves para o mecanismo de interação entre a estrutura polimérica e o óxido de grafeno foram obtidas e serão explicadas nessa sub-seção.

A espectroscopia Raman foi aplicada para analisar a estrutura de carbono nos filmes com diferentes quantidades de incorporação de PEDOT:PSS na matriz de GO. Os espectros obtidos para as amostras de GO e PEDOT:PSS puros, e também para as amostras contendo 1%, 5% e 10% de PEDOT:PSS estão mostrados na parte da esquerda da figura 34.

Primeiramente, as bandas correspondentes foram identificadas usando os espectros dos filmes puros. Os filmes de GO puros têm bandas D e G bem definidas em 1336 e 1605 cm^{-1} ,

respectivamente. A banda G é referente aos modos de estiramento da ligação do tipo $C_{sp^2} - C_{sp^2}$, e a banda D corresponde ao modo normal que é ativado pela presença de defeitos nas estruturas de grafeno [27].

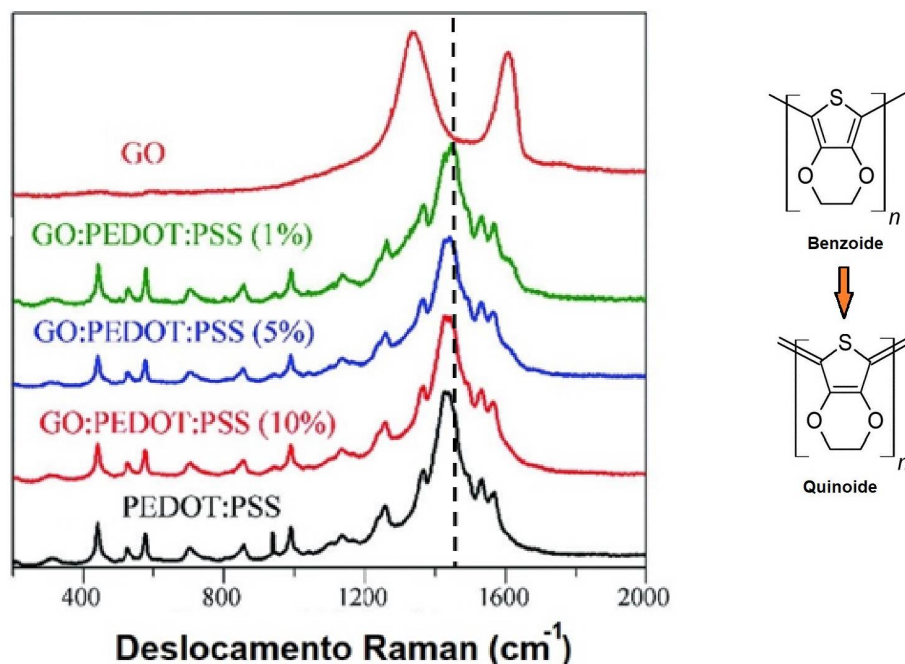


Figura 34 – À esquerda encontram-se os espectros Raman para as amostras puras de GO e PEDOT:PSS e também para as contendo 1%, 5% e 10% de PEDOT:PSS. À direita, exemplifica-se a diferença estrutural entre benzóide e quinoide para a molécula de PEDOT. A linha pontilhada serve como referência para ver a banda transladada.

Nos filmes de PEDOT:PSS os modos de vibração do PEDOT também são claramente observados. Em 1430 cm^{-1} existe uma banda proeminente que se parece com o modo de estiramento simétrico da ligação $C_{\alpha} = C_{\beta}$ dos anéis de tiofeno. Já em 1567 cm^{-1} a banda é atribuída ao modo de estiramento assimétrico da ligação $C_{\alpha} = C_{\beta}$. A vibração por estiramento $C_{\alpha} - C_{\alpha}$ entre os anéis e as deformações por estiramento $C_{\beta} - C_{\beta}$ são observadas em 1257 e 1365 cm^{-1} , respectivamente [27]. Os espectros Raman dos filmes de GO:PEDOT:PSS mostram as bandas dos materiais individuais mas com diferentes intensidades conforme a proporção de PEDOT:PSS aumenta nos compósitos.

A diminuição na proporção entre GO e PEDOT:PSS nos compósitos fica evidente ao analisar a região entre 1200 e 1800 cm^{-1} , pelo fato de diminuir a intensidade das bandas D e G do GO. Além disso, é observado uma mudança conformacional das cadeias poliméricas de PEDOT a partir da interação com as folhas de GO. Conforme a proporção de GO nos filmes aumenta, a banda do modo de estiramento simétrico $C_{\alpha} = C_{\beta}$ é transladada para maiores números de onda. Esse particular desvio para o vermelho é atribuído a mudanças conformacionais dos anéis

de tiofeno. Esse resultado leva a conclusão de que as folhas de GO promovem a mudança do PEDOT de uma estrutura benzoidal para uma estrutura quinoidal [27], como mostrada na parte da direita da figura 34. Nenhuma mudança nas bandas de PSS foi observada com esse estudo. Essa mudança conformacional é importante para entender as diferenças apresentadas na condutividade elétrica e resistência mecânica dos filmes finos, que serão abordadas adiante. Autores como Kim *et. al* [68] levantam a hipótese de que o aprimoramento da condutividade elétrica é uma consequência de uma mudança estrutural que, por um lado, é capaz de impedir a perda devido a defeitos de aprisionamento de carga e, por outro lado, favorece a formação de polímeros com uma ligação linear e estendida (estrutura quinoide em vez de estrutura benzoide) que acaba estimulando um empilhamento do tipo $\pi - \pi$.

A figura 35 mostra os espectros de NEXAFS e a dependência angular determinada pela absorção da camada 1s do enxofre (S1s) para os filmes de GO:PEDOT:PSS em diferentes razões mássicas e do filme puro de PEDOT:PSS. Os espectros de fotoabsorção apresentam duas características de absorção principais, que correspondem às transições eletrônicas do elétron 1s do enxofre para orbitais moleculares desocupados. Segundo a literatura [27], a primeira e menos intensa região característica corresponde à sobreposição das transições $S1s \rightarrow \pi^*$ e $S1s \rightarrow \sigma^*$ (S-C) do PEDOT, para as energias 2472 eV e 2473.2 eV, respectivamente.

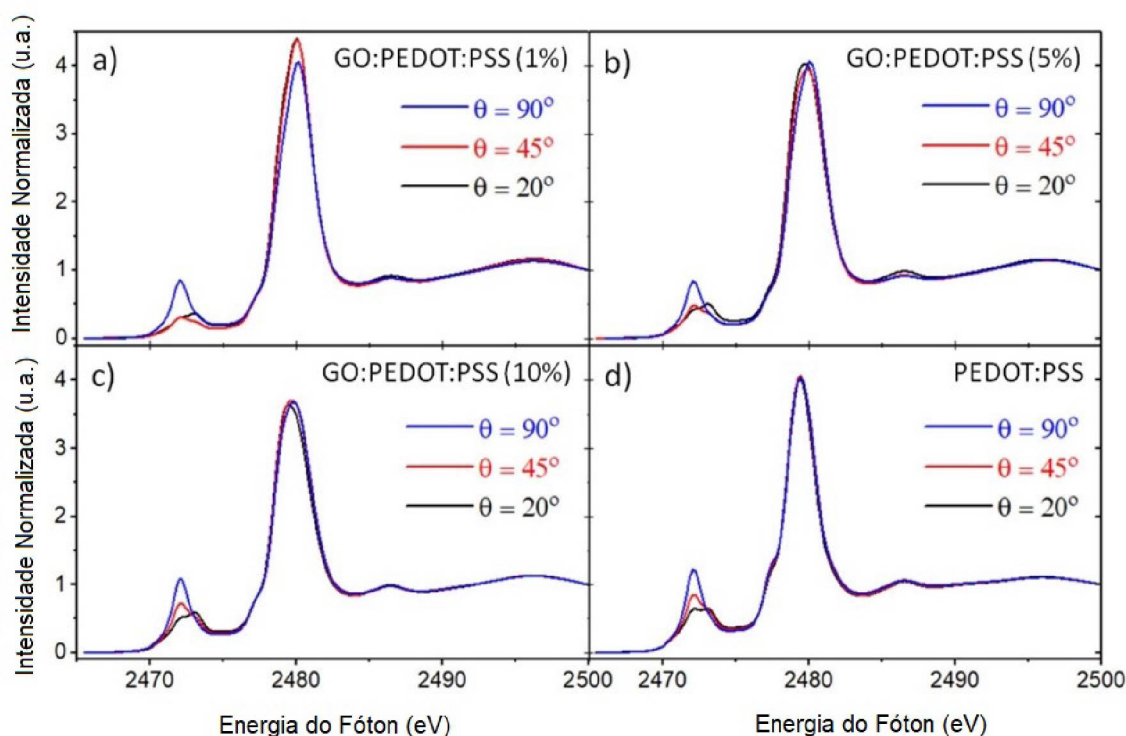


Figura 35 – Espectros de NEXAFS dos filmes de GO:PEDOT:PSS 1%, 5%, 10% e do filme puro de PEDOT:PSS.

O pico mais intenso é atribuído às transições S1s do PSS enquanto dopante. Isso porque a ligação química entre o enxofre muda de S-C no PEDOT para o trióxido de enxofre (SO_3) no PSS, afetando assim os níveis de energia e consequentemente as energias de absorção.

A resolução angular S1s para o espectro de NEXAFS do PEDOT:PSS puro e dos materiais compósitos de GO:PEDOT:PSS mostraram incrementos significativos nas intensidades das transições $S1s \rightarrow \pi^*$, enquanto as transições $S1s \rightarrow \sigma^*$ diminuíram conforme o ângulo de incidência (θ) da radiação síncrotron (medido em relação ao substrato) aumentou. Esse comportamento antagônico das transições π^* e σ^* sugere que as unidades de tiofeno do PEDOT apresentam uma direção de orientação molecular preferencial. Essa orientação, no caso, se encontra de forma perpendicular ao substrato, como exemplificado pela figura 36. A figura representa um filme fino de GO:PEDOT:PSS sobre vidro.

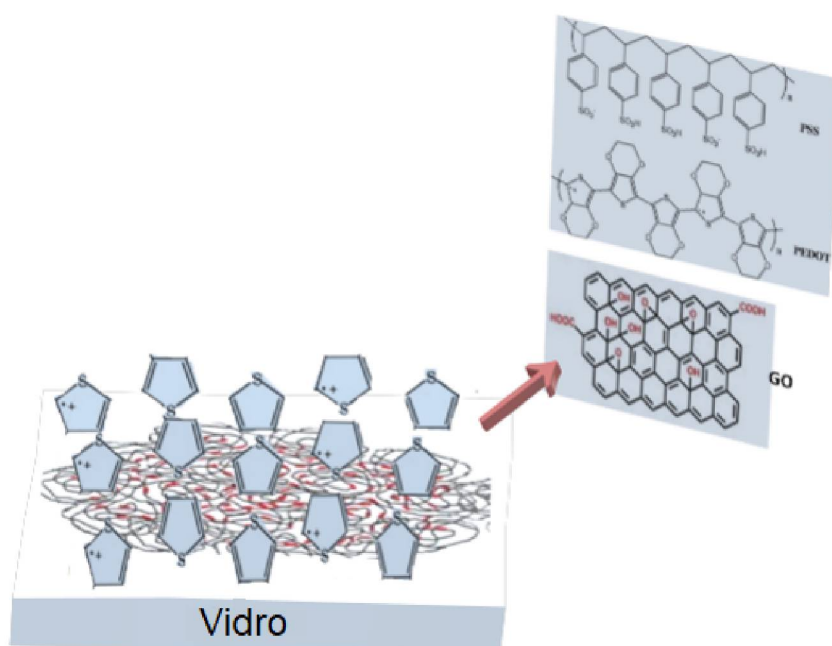


Figura 36 – Representação esquemática da orientação dos anéis de tiofeno perpendiculares ao substrato.

Como explicado na subseção 2.8.3, a dependência angular da amostra é diretamente proporcional ao seu grau de orientação em um espectro NEXAFS. Relembrando, caso uma molécula que apresente ligações do tipo π e σ tenha uma direção preferencial em relação ao substrato, a orientação do vetor campo elétrico da radiação favorecerá ou o acoplamento π^* , ou o σ^* . E essa resposta se dará de acordo com o vetor orientação espacial de cada orbital envolvido na transição. Quando esses dois vetores (\vec{E} e \vec{O}) são coplanares, a absorção será mais intensa para essa transição em particular. Então, como a orientação para o ângulo de 90° é intensificada, diz-se que a molécula está preferencialmente orientada de forma perpendicular ao substrato, observando que a ligação do tipo π são feitas entre os orbitais remanescentes P_z perpendiculares ao plano.

Observando as intensidades de π^* (ou a área da região do pico em 2472 eV) entre os ângulos rasante e perpendicular, a maior diferença foi encontrada para o compósito GO:PEDOT:PSS

Tabela 3 – Áreas da região dos picos calculados para as transições π^* (2472 eV) observadas no espectro NEXAFS S1s do PEDOT.

Ângulo de incidência	GO:PEDOT:PSS			PEDOT:PSS Puro
	1%	5%	10%	100%
20°	2,40	0,85	0,44	1,50
90°	2,42	1,25	0,60	1,85
Diferença	0,02	0,40	0,16	0,35

5%. Os valores estão dispostos na tabela 3. Esse resultado revela que mesmo o PEDOT:PSS puro tendo já uma orientação preferencial, essa proporção é a que melhor ordena espacialmente e organiza estruturalmente o filme. Então, o GO nessa proporção de 5% atua como um melhor orientador das cadeias poliméricas do PEDOT:PSS. Essa orientação corrobora com as imagens morfológicas e está intimamente ligada com o comportamento elétrico do filme. Além disso, nenhuma dependência nesse espectro foi observada para o PSS, indicando que as unidades que contém enxofre nesse polímero (SO_3) apresentam características mais amorfas.

Os espectros de decaimento Auger (RAS) do enxofre (S $\text{KL}_{2,3}\text{L}_{2,3}$) foi adquirido para as diferentes energias do fóton incidente. A figura 37 mostra os espectros nas energias de ressonância do PEDOT, que se encontram em 2472 eV e 2473,2 eV, e após o potencial de ionização do enxofre em 2496,5 eV [27], [76]. Na figura é possível observar os espectros para o filme puro de PEDOT:PSS e para as diferentes concentrações de GO:PEDOT:PSS (1, 5 e 10 %).

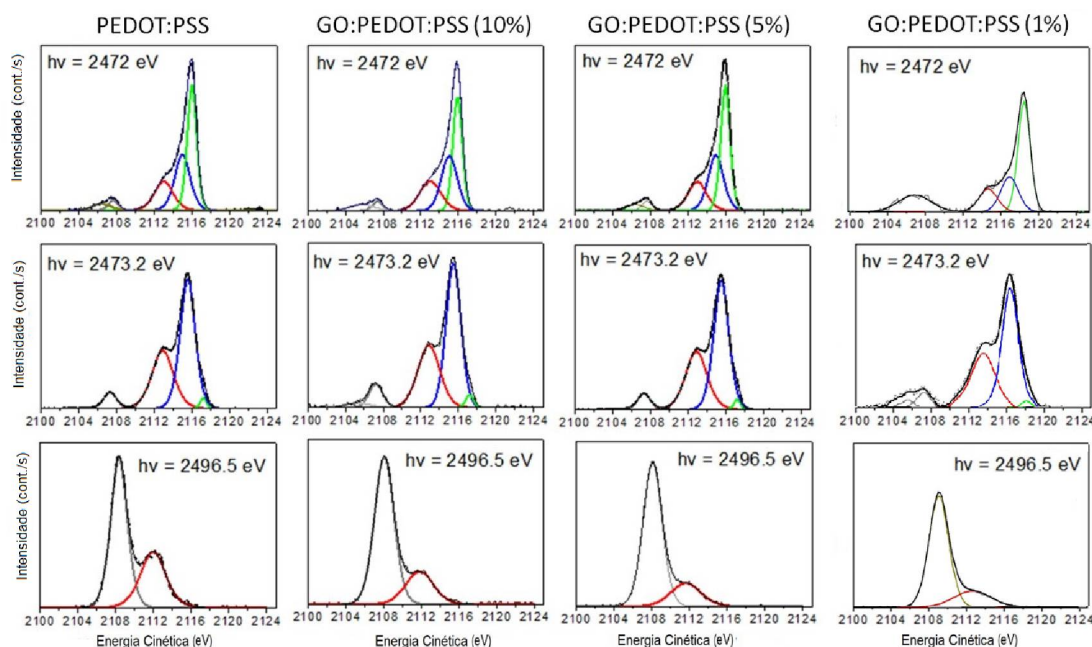


Figura 37 – Espectro RAS do S $\text{KL}_{2,3}\text{L}_{2,3}$ para as amostras de PEDOT:PSS puro e GO:PEDOT:PSS 1, 5 e 10 %. Os espectros mostram energias selecionadas do fóton em 2472 eV, 2473,2 eV e 2496,5 eV.

Após um processo de deconvolução das curvas dos espectros através dos ajustes de funções Gaussianas e Lorentzianas usando o programa CasaXps, algumas mudanças puderam ser observadas. Para a primeira energia de ressonância do fóton, é possível notar dois picos mais estreitos próximos das energias 2113,7 eV e 2115,4 eV. Esses dois picos indicam canais de decaimento do tipo Auger espectador, ou seja, apresentam 2 estados de buracos e 1 elétron no estado excitado [76].

O pico mais alargado na energia cinética de 2112 eV é um pico característico de materiais a base de tiofeno, e representam um canal de decaimento do tipo Auger normal, ou seja, com 2 estados de buracos [76].

A presença desses três picos nas posições de energias ressonantes evidenciam certa deslocalização eletrônica durante o decaimento Auger. Veremos a seguir que esse decaimento ocorre no regime de tempo da ordem de femtosegundos [27].

Após o potencial de ionização do enxofre (energia do fóton de 2496,5 eV), o espectro de decaimento Auger contém apenas os picos relacionados aos processos de decaimento do tipo Auger normal [27] e então não são utilizados a fim de cálculo do tempo de transferência de carga que será mostrado a seguir por não apresentarem o canal do Auger espectador. Nessa energia, é possível reconhecer uma característica também previamente reportada na energia cinética de 2108 eV, além do pico característico em 2112 eV de Auger normal. Isso pode ser relacionado com outro canal de decaimento do tipo Auger normal, atribuído ao átomo de enxofre proveniente do PSS. Esses valores são consistentes com trabalhos previamente realizados a cerca de sulfatos inorgânicos e sulfitos [27], [77]. Os picos em 2108 eV e ligeiramente abaixo fazem parte de um processo Auger que não é considerado para cálculo. As combinações por conta do decaimento Auger $S\ KL_{2,3}L_{2,3}$ dá origem a 3 tipos de elétrons, e são chamados de s , p e d . O p é proibido pelas regras de paridade, s é o menos intenso e corresponde ao que é visto no começo do espectro e o d é o mais intenso (que contribui de forma mais evidente para os cálculos). Dessa forma, vemos que existem muitas combinações de decaimento Auger. Para efeitos de cálculo, não necessita que todas sejam levadas em consideração. Como o p não pode ser observado, e o s é menos intenso, concentra-se na combinação dita d . A princípio, poderia ser aplicado o mesmo tratamento para essas outras combinações e o resultado obtido seria equivalente.

A largura do pico para o processo relacionado ao Auger normal é maior em comparação com outros decaimentos do tipo Auger e isso é correlacionado com o caráter de deslocalização dos elétrons envolvidos no processo de transferência de carga [27].

4.1.2.1 Tempo de Transferência de Carga e Resistividade

Os tempos de transferência de carga (τ_{CT}) foram obtidos a partir do processo descrito na seção 2.8.2, ou seja, pelo método de *Core-Hole Clock* (CHC). Usando a equação 2.8, o cálculo foi feito a partir da razão entre os sinais de Auger Normal e Ressonantes em função da energia

do fóton. O relógio de monitoramento utilizado foi a partir do tempo de vida do buraco de S 1s, e corresponde a 1,27 fs (ou a uma largura de 0,52 eV) [71]. Esse relógio monitora a dinâmica de deslocalização no regime de femtosegundos.

Em geral, os tempos de transferência de carga mostraram um decaimento linear conforme a porcentagem de PEDOT no material compósito diminuía. Para o PEDOT:PSS puro (100%) o tempo calculado foi de 4,7 fs. Para o material GO:PEDOT:PSS 10% o tempo foi de 3,8 fs. Para o GO:PEDOT:PSS 5% foi encontrado o valor de 3,3 fs. No entanto, o filme de GO:PEDOT:PSS 1% se mostrou com o maior tempo de transferência, 5,7 fs. Pelo fato desse resultado não ter um padrão esperado, ele demonstra que a existe uma razão mássica ótima para que as propriedades elétricas do material compósito sejam otimizadas, até mesmo porque a deslocalização eletrônica é melhor na razão de 5%.

Os tempos de transferência de carga em função das razões mássicas está mostrado no gráfico da figura 38. Além disso, na figura também está correlacionada a resistividade dos filmes. Observamos nesse gráfico que ambos os resultados convergem para a melhor proporção de 5%.

As resistividades (ρ) foram calculadas a partir da equação 3.4. As espessuras obtidas pela técnica de AFM ficaram em torno de 170 ± 50 nm para os filmes de GO e GO:PEDOT:PSS. Já para os filmes de PEDOT:PSS puros ficou em torno de 450 nm.

O filme de GO puro apresenta resistividade igual a $40 \Omega cm$. O filme de PEDOT:PSS apresenta resistividade de $0,36 \Omega cm$. A menor resistividade obtida foi para o filme de GO:PEDOT:PSS 5%, sendo $\rho = 0,035 \Omega cm$, uma ordem de grandeza a menos que o PEDOT:PSS comercial.

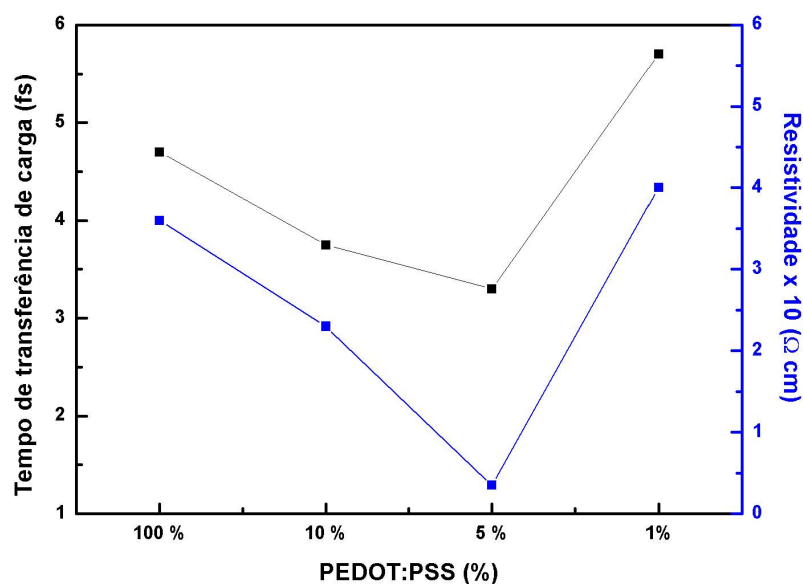


Figura 38 – O gráfico mostra o tempo de transferência de carga e a resistividade em função do volume de PEDOT:PSS nos materiais compósitos.

Pelo fato do tempo de transferência de carga e a resistividade serem menores, a razão que otimiza o filme compósito é a de GO:PEDOT:PSS 5%. Além das propriedades citadas, as medidas de AFM e MEV mostraram que os filmes são mais uniformes e homogêneos. Os espectros de NEXAFS mostram ainda que essa homogeneidade e melhor comportamento elétrico estão em concordância com as mudanças conformacionais presentes no espectro RAMAN, em decorrência da melhor orientação dos filmes. Os espectros de NEXAFS mostraram que os filmes de GO:PEDOT:PSS 5% apresentam melhor orientação dos anéis de tiofeno presentes no PEDOT.

Isso mostra que o GO interage com o PEDOT, e essa proporção revela que se temos mais PEDOT no material compósito, não há GO o suficiente para a melhor orientação das suas cadeias poliméricas, e o efeito do PEDOT:PSS se torna predominante. Mas se o material compósito tem razão menor do que 5%, a quantidade de PEDOT orientado pelas folhas de GO não é o suficiente para maximizar a condutividade elétrica, e o efeito da matriz de GO se torna predominante. Esse efeito sinérgico e melhor ordenamento do filme levou à escolha da mistura GO:PEDOT:PSS 5% para ser o material compósito a ser analisado nas próximas seções.

4.2 TRATAMENTO COM ETILENOGLICOL E RETIRADA DO PSS

Um dos objetivos do presente estudo é apresentar um material alternativo que possa ser utilizado como eletrodo em dispositivos eletrônicos orgânicos, como células solares, por exemplo. Uma das principais características desses dispositivos é a possibilidade de construção em substratos flexíveis, e para tal, todos os seus componentes também precisam ser. Além disso, um bom material para ser utilizado como eletrodo em OPV's deve ser relativamente transparente, flexível e condutor elétrico.

A dispersão aquosa foi preparada adicionando um pequeno volume de PEDOT:PSS dentro da dispersão de GO. Então, ele é composto majoritariamente por GO em termos do volume total. Quando trata-se de conteúdo mássico, é evidente, no entanto, que existe mais material polimérico. Os filmes foram então preparados pela técnica de *drop casting* em diferentes substratos. O tratamento com solvente, ainda, consiste em gotejar etilenoglicol nos filmes secos e então lavá-los com etilenoglicol e água, nessa ordem. O preparo dessa amostra é o que está exemplificado pela figura 24, na seção 3.3.2.

Como mostrado na seção anterior, existe uma razão mássica ótima para que as melhores propriedades ópticas, elétricas e morfológicas sejam evidenciadas. Mostrou-se que o melhor material compósito foi o de GO:PEDOT:PSS 5%, e por isso esse material foi o escolhido para o decorrer dos procedimentos. Essa porcentagem, corresponde ainda a uma razão mássica entre GO e PEDOT de 0,058.

Como explicado na seção 2.7, existem muitos métodos descritos na literatura para melhorar a condutividade elétrica do PEDOT:PSS. Um deles é o tratamento dos filmes utilizando

solventes polares. Então, com esse intuito, foi realizado o tratamento com etilenoglicol (EG).

As fotos das amostras prontas estão dispostas na figura 39. Esses filmes finos foram depositados em vidro, e estão dispostos de forma que o filme sem tratamento encontra-se à esquerda da foto, enquanto o tratado com EG é o da direita.

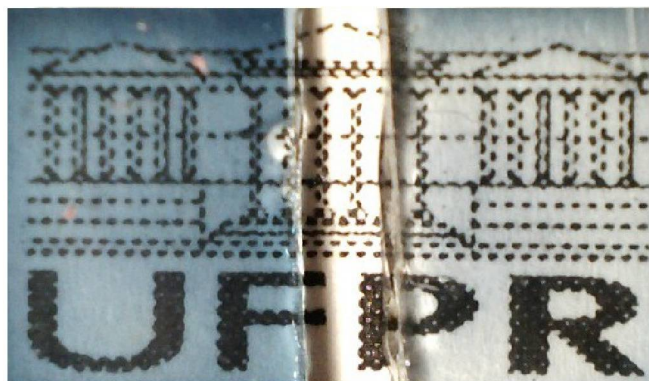


Figura 39 – Filmes do material compósito GO:PEDOT:PSS 5%. À esquerda encontra-se o material sem tratamento com EG, enquanto o tratado é o da direita.

Observa-se na foto que após o tratamento com solvente o filme apresenta um aumento na transmitância da luz.

O espectro de transmitância em função do comprimento de onda obtido pela técnica de UV-Vis está mostrado na figura 40, e confirma esse aumento significativo. O tratamento com EG

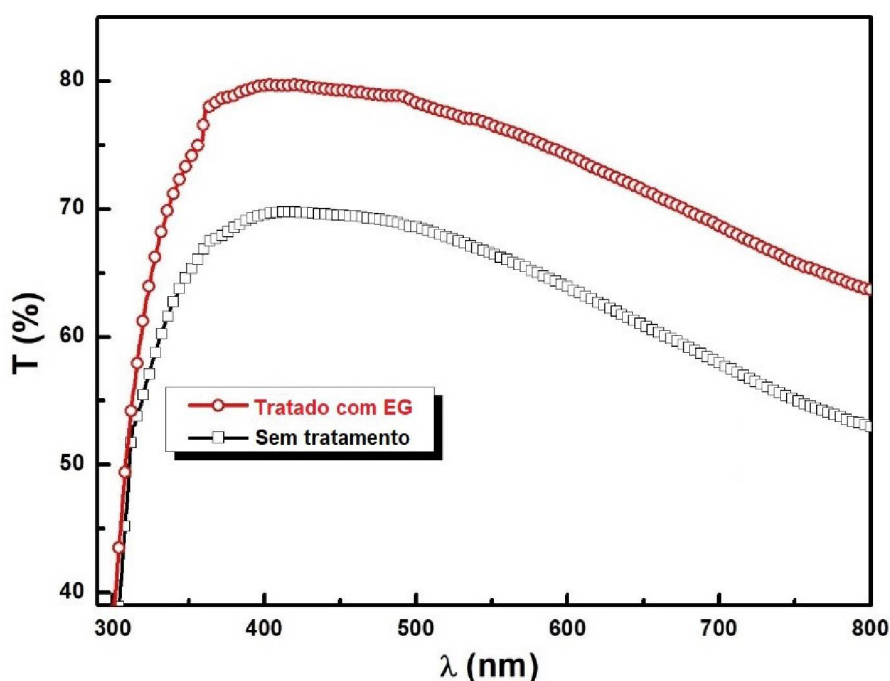


Figura 40 – Espectro de transmitância obtido para as amostras com e sem tratamento com EG.

aumenta esses valores na totalidade da região do espectro visível, mas analisando em 550 nm, os valores mudam de 69% para 78%, representando assim um incremento de aproximadamente 13% na transmissão da luz. Essa melhora será explicada adiante, através dos mecanismos associados à interação entre o solvente orgânico e os materiais contidos nos filmes, mas pode-se adiantar que representa um ponto positivo no que se refere à utilização do material como eletrodo transparente em dispositivos fotovoltaicos orgânicos, visto que permite maior passagem de luz para ser absorvida na camada ativa e gerar os portadores de carga a serem coletados nos respectivos eletrodos.

Quanto à hidrofobicidade dos filmes, os valores dos ângulos de contato antes e depois do tratamento com etilenoglicol apresentaram um acréscimo de 30° (para o material sem tratamento) para 110° após a interação com EG. As fotos dos filmes submetidos à essa análise estão dispostas na figura 41. Analisando os regimes de ângulo da figura 26, vemos que os filmes saem de um regime hidrofílico para um regime hidrofóbico. A medição dos ângulos seguiu conforme disposto na sub-seção 3.4.4.

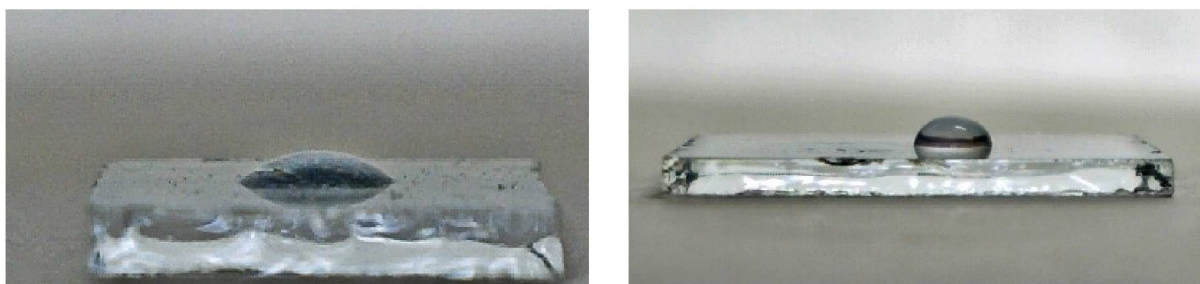


Figura 41 – Fotos dos filmes durante o experimento para analisar o ângulo de contato dos filmes. Acima encontra-se o filme sem tratamento, enquanto a figura de baixo mostra o filme após a interação com etilenoglicol.

A análise da molhabilidade revela diferenças importantes nos filmes do material compósito. Antes de realizar o tratamento, o filme se apresentou hidrofílico, resultado da presença do PSS na sua superfície. Após o tratamento, o filme se mostrou hidrofóbico. Isso indica que após o tratamento com EG, alguma parte de PSS foi removida da superfície do filme, fazendo com que o aumento do ângulo de contato visto seja em detrimento da hidrofobicidade do PEDOT.

Na figura 24 na seção 3.3.2, foi mostrado o procedimento experimental do tratamento com o EG. Em suma, o tratamento consiste em depositar 100 μL de EG no filme já seco, e então mergulhá-lo em EG e em água, respectivamente. A água, que é a última parte do procedimento, foi analisada através da espectroscopia de UV-Vis a fim de investigar a possível retirada de material da superfície do filme evidenciada tanto na medida do ângulo de contato quanto na transmitância das amostras.

O espectro de absorção dessa água está mostrada na figura 42. Esse espectro apresenta duas principais bandas em 200 nm e 225 nm, que são referentes às transições dos anéis aromáticos

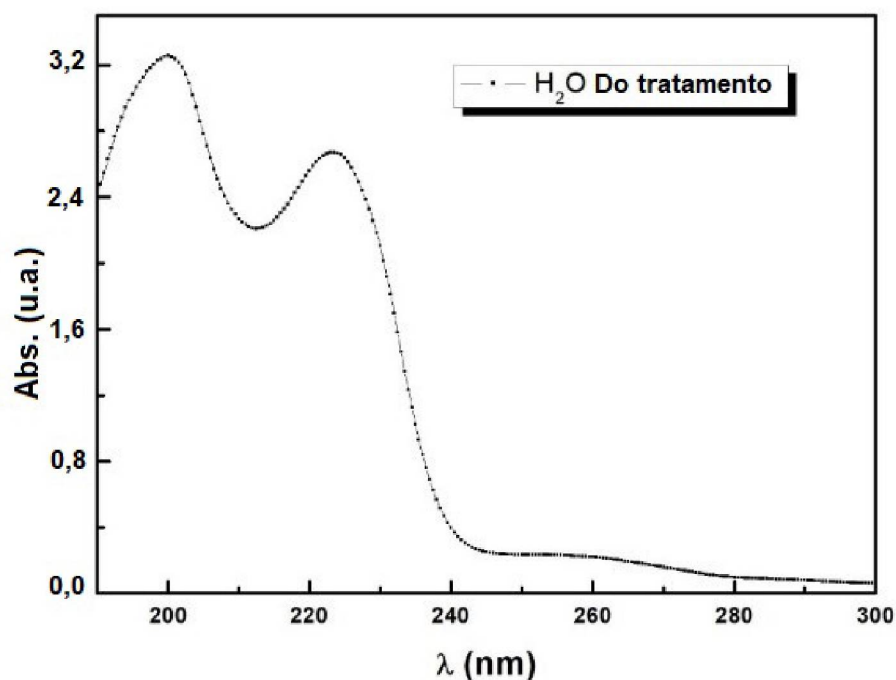


Figura 42 – Espectro de absorção para a água utilizada na última parte do tratamento com EG, contendo as bandas do PSS e indicando que esse polímero é removido com o tratamento.

do PSS. O fato de existir PSS nessa água confirma que esse polímero hidrofílico e isolante pode ser removido do filme com o simples tratamento com etilenoglicol.

Além disso, ainda foi realizado um experimento em que os filmes tratado e não tratado com EG foram mergulhados em água para verificar sua aderência ao substrato quando submetidos a esse solvente e as fotos estão mostradas na figura 43.



Figura 43 – Foto dos filmes tratado (esquerda) e não tratado (direita) após serem mergulhados em água.

O resultado foi que o filme tratado com EG não sofreu degradação ao ser mergulhado em água, enquanto o que não passou pelo procedimento não se mostrou bem aderido ao substrato e se degradou na presença desse solvente. Isso também indica que o PSS foi removido do filme, visto que esse polímero é solúvel em água.

Esse resultado é interessante pois abre um leque de aplicações utilizando diferentes técnicas para deposição de filmes. Pode-se citar o método interfacial, por exemplo, que consiste na deposição de um material na interface de dois líquidos imiscíveis, onde um deles pode ser a água. Caso o solvente não ataque o substrato, é possível que o material formado na interface dos dois líquidos seja depositado.

Como o material compósito estudado aqui tem como objetivo ser um eletrodo em dispositivos orgânicos, como por exemplo OPV's, ele seria a primeira camada depositada em cima do substrato em uma montagem convencional. Então, as outras camadas dos dispositivos seriam depositadas em cima dele. Desse modo, no método interfacial, o filme de GO:PEDOT:PSS 5% tratado com EG estaria em contato direto com os outros solventes, sendo assim o equivalente ao substrato para as outras camadas.

Uma outra possibilidade é a deposição via *drop casting*, *spin coating* e até mesmo impressão via *slot die* de materiais à base de água, visto que todos eles partem do princípio de serem depositados em cima do GO:PEDOT:PSS 5%. Caso ele se degrade na presença de água, a deposição via qualquer um desses métodos de materiais aquosos seria dificultada, se não impossível.

Na expectativa de se obter dispositivos orgânicos construídos sem resíduos tóxicos e com materiais ambientalmente amigáveis, a escolha por um solvente que não agride o meio ambiente, como a água, será sempre a prioridade. O simples tratamento com esse solvente possibilita a montagem desses dispositivos através das técnicas citadas e se mostra promissor.

Para investigar o comportamento elétrico em função da quantidade de material depositado nos substratos, a resistência de folha, obtida pelas medidas através da técnica de resistência a 4 pontas, foi plotada em função dos valores de transmitância em 550 nm. O gráfico obtido encontra-se na figura 44, para ambas as amostras tratada e não tratada.

No gráfico estão indicados os volumes das dispersões depositadas sobre o vidro. As amostras não tratadas e tratadas com EG se comportaram sob mesma tendência: Tanto a resistência de folha quanto a transmitância dos filmes diminuem concomitantemente conforme a quantidade de material depositada aumenta. Mas para dispositivos deve-se buscar um equilíbrio onde a transmitância seja suficiente para maximizar a absorção na camada ativa e a resistência dos filmes seja o suficiente para funcionar o circuito elétrico.

Apesar da mesma tendência, os filmes tratados com etilenoglicol exibiram resistências de folha uma ordem de grandeza menor que os filmes não tratados, e a transmitância novamente foi pronunciada com o tratamento com o solvente. Os filmes finos preparados com menor quantia

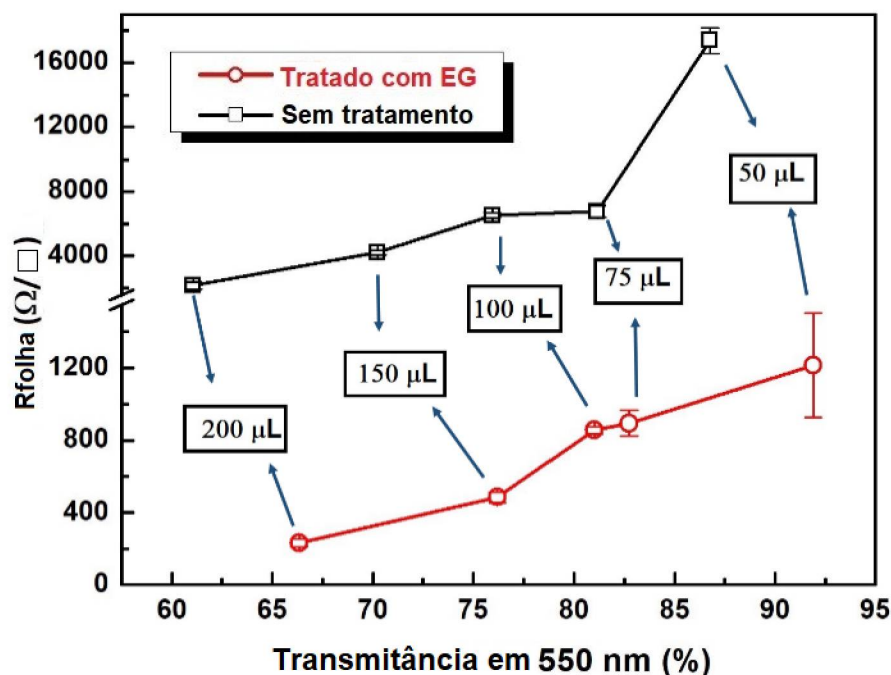


Figura 44 – Gráfico da resistência de folha dos diferentes volumes de material depositado (μL) em função da transmitância em 550 nm.

de material depositado mostram um resultado positivo com relação a transmitância e resistência de folha. Mesmo com o menor volume os filmes apresentaram mais de 90% de transmitância em 550 nm e menos de $1,2 \text{ k}\Omega/\square$ nos valores de resistência de folha. Esses valores mostram quão promissor esse material é para ser usado em OPV's, podendo ser usado tanto como o eletrodo transparente e condutor, quanto uma camada aceitadora de buracos.

O tratamento com etilenoglicol aumenta os valores da transmitância para todos os diferentes volumes depositados como consequência da retirada parcial do PSS. O aumento da transmitância apresenta um significado positivo para o trabalho quando falamos em aplicação em células solares orgânicas, inclusive como substituto do ITO. Ao utilizá-lo como eletrodo transparente, requer que mais luz possa atravessá-lo para atingir a camada ativa e gerar os portadores de carga para serem coletados nos respectivos eletrodos.

Para investigar a estabilidade das medidas elétricas em função da flexibilidade dos filmes, os materiais foram depositado sobre PET e as resistências de folha em função do número de ciclos de torção (tanto côncavo quanto convexo) foram realizadas tanto no material sem tratamento quanto no tratado com EG. O gráfico está mostrado na figura 45.

O gráfico mostra que os valores das resistências de folha para ambas amostras decaíram levemente durante os primeiros 100 ciclos (mas se mantiveram constantes dentro do erro experimental), e então permaneceram com valores aproximadamente constantes mesmo até os 1000 ciclos de torção. Esse comportamento se mostrou presente tanto para os ciclos realizados de forma côncava quanto de forma convexa. Realizar o ciclo de torção de forma côncava (com

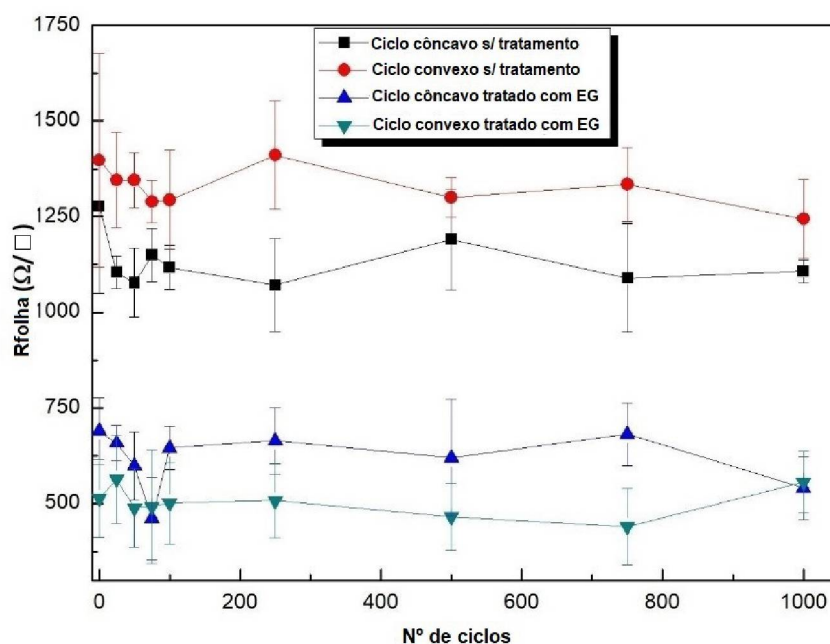


Figura 45 – Resistência de folha em função do número de ciclos de torção dos materiais poliméricos.

o filme para a parte interna da deflexão) faz com que o material seja deflexionado de forma a contraí-lo. Já a forma convexa (com o filme na parte externa da deflexão) faz com que o material seja deflexionado de forma a esticá-lo. Então, realizar esses dois tipos de deflexão mostra que o filme resiste tanto a processos de contração quanto de estiramento.

No trabalho de Wang *et al.* [78] foi mostrado o ciclo de torção para o ITO e para o PEDOT:PSS depositados sobre PET. A resistência de folha medida sem nenhuma torção foi de $2,96\text{k}\Omega/\square$ para o PEDOT:PSS e de $53\Omega/\square$ para o ITO. O substrato de PET foi deflexionado 700 vezes, e eles mostraram que a resistência de folha do PEDOT:PSS aumentou apenas 1,8 vezes do seu valor inicial. No entanto, o ITO teve um acréscimo acentuado, sendo de 300 vezes em relação ao seu valor inicial após o término dos ciclos. Os autores atribuíram esse aumento significativo principalmente em decorrência do caráter cerâmico do ITO, causando quebras do filme quando deflexionado. O gráfico desse artigo pode ser observado na figura 15. Esse resultado mostra uma vantagem importante do material estudado nessa dissertação, visto que para um eletrodo em dispositivo flexível, a resistência dele deve ser constante mesmo para muitas deflexões.

O trabalho de Wu *et al.* [70] mostra também os ciclos de torção dos substratos de polietileno naftalato (PEN) cobertos com ITO. Eles verificaram que após apenas dez ciclos a resistência do ITO usado aumenta em duas ordens de grandeza, saindo de $10\Omega/\square$ para aproximadamente $2\text{k}\Omega/\square$.

Pelo fato dos filmes utilizados nesse trabalho terem transmitâncias elevadas, condutividade elétrica melhorada e poderem ser deflexionados apresentando valores de resistência de folha praticamente inalterados (indicando nenhuma perda significativa de condutividade elétrica), foi

considerado que eles podem ser utilizados como potenciais substitutos do ITO em dispositivos eletrônicos orgânicos flexíveis.

4.2.1 Mudanças Morfológicas

As imagens obtidas pela técnica de microscopia de força atômica (AFM) mostram alguns fenômenos interessantes. Como explicado no capítulo 3, as imagens de AFM tanto de fase quanto topográfica são feitas simultaneamente na mesma região, sem a necessidade de alterar o modo de detecção.

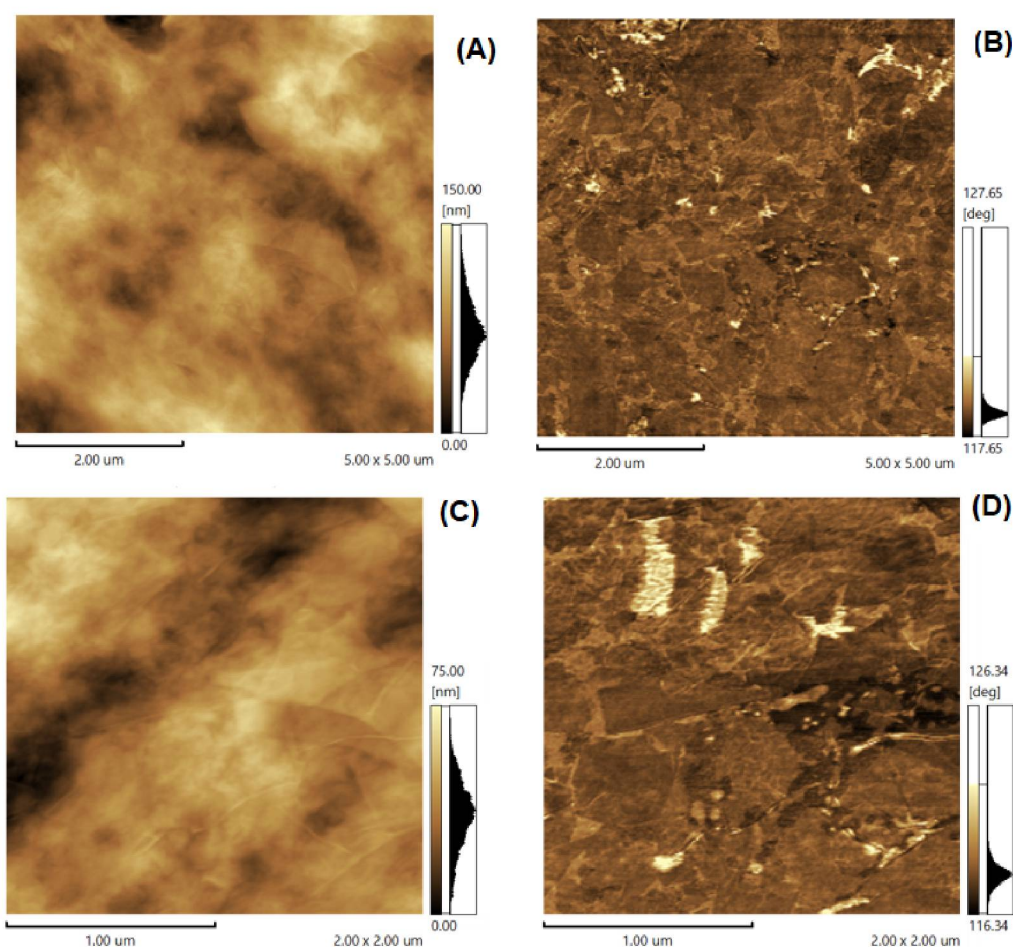


Figura 46 – Imagens das amostras sem tratamento com solvente obtidas pela técnica de AFM. (A) e (C) são as imagens topográficas $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ e $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ respectivamente. (B) e (D) são as imagens de fase $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ e $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ respectivamente.

Na figura 46 é possível observar as imagens topográficas e de fase dos filmes sem tratamento com etilenoglicol. O valor medido para a rugosidade desses filmes fica em torno de 26 nm, e para a espessura o valor é de 220 nm. O filme não é tão homogêneo, mas é uniforme. Ainda, é possível identificar algumas formas das folhas de GO, mas não bem evidenciadas. Isso acontece porque o PEDOT:PSS interpenetra as folhas de óxido de grafeno, sendo que elas ficam

presentes dentro da matriz polimérica, e não na superfície do filme, como discutido na seção precedente.

A figura 47 mostra as imagens topográficas e de fase dos filmes tratados com etilenoglicol. Os valores da rugosidade e da espessura são 14 nm e 150 nm respectivamente. Esses valores indicam um decréscimo de 4,6% para a rugosidade e 32% na espessura após o tratamento com EG. Observa-se ainda que as folhas de GO aparecem mais evidenciadas na superfície da amostra. Isso mostra diferenças estruturais e morfológicas do material, ocasionado pela interação com o solvente. Observa-se, ainda, que alguns domínios mais claros vistos nas imagens de fase demonstradas pelas letras (B) e (D) da figura 46 são retirados após o tratamento com etilenoglicol, e com base em resultados prévios pode-se estimar que é devido a retirada do PSS.

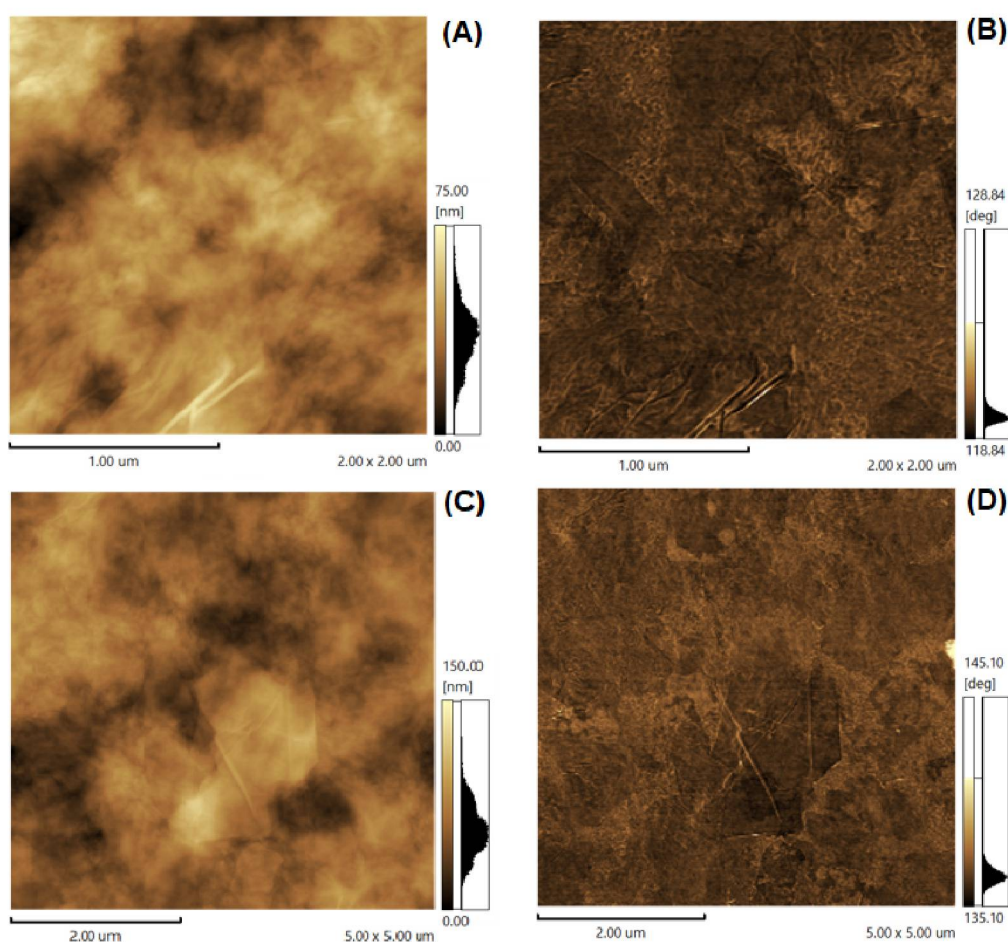


Figura 47 – Imagens das amostras tratadas com EG obtidas pela técnica de AFM. (A) e (C) são as imagens topográficas $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ e $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ respectivamente. (B) e (D) são as imagens de fase, $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ e $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ respectivamente

Além disso, as imagens de AFM mostram que o filme fica mais uniforme e estruturado com o material rearranjado na superfície quando comparados antes e depois do tratamento. Os filmes de PEDOT:PSS depositados em vidro pela técnica de *drop casting* apresentam espessura de 250 nm. Utilizando a equação 3.4 é possível calcular a resistividade elétrica, sendo de $\rho =$

0,31 Ωcm . O valor da espessura do filme de GO:PEDOT:PSS 5% sem tratamento com EG é de 220 nm, obtendo assim $\rho = 0,044 \Omega\text{cm}$. Já para o material tratado com etilenoglicol o valor da espessura é de 150 nm, ficando a resistividade $\rho = 0,0024 \Omega\text{cm}$.

Então, isso indica que a adição de PEDOT:PSS na dispersão de GO na proporção de 5% diminui em uma ordem de grandeza a resistividade elétrica (reportado na literatura [27]), e o tratamento com etilenoglicol no filme já seco contribui com o decréscimo em mais uma ordem de grandeza na resistividade elétrica, também reportado na literatura com o PEDOT:PSS [68]. Mas ambos os tratamentos, proporcionando a orientação das cadeias pelo material compósito aliado às mudanças em detrimento da interação dos materiais com o solvente, não haviam sido reportados em conjunto até então.

A fim de avaliar a morfologia mais internamente dos filmes, a técnica de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) foi utilizada. A figura 48 mostra as imagens obtidas por essa técnica para as amostras de GO:PEDOT:PSS 5% sem tratamento com EG (A e B) e tratadas (C e D).

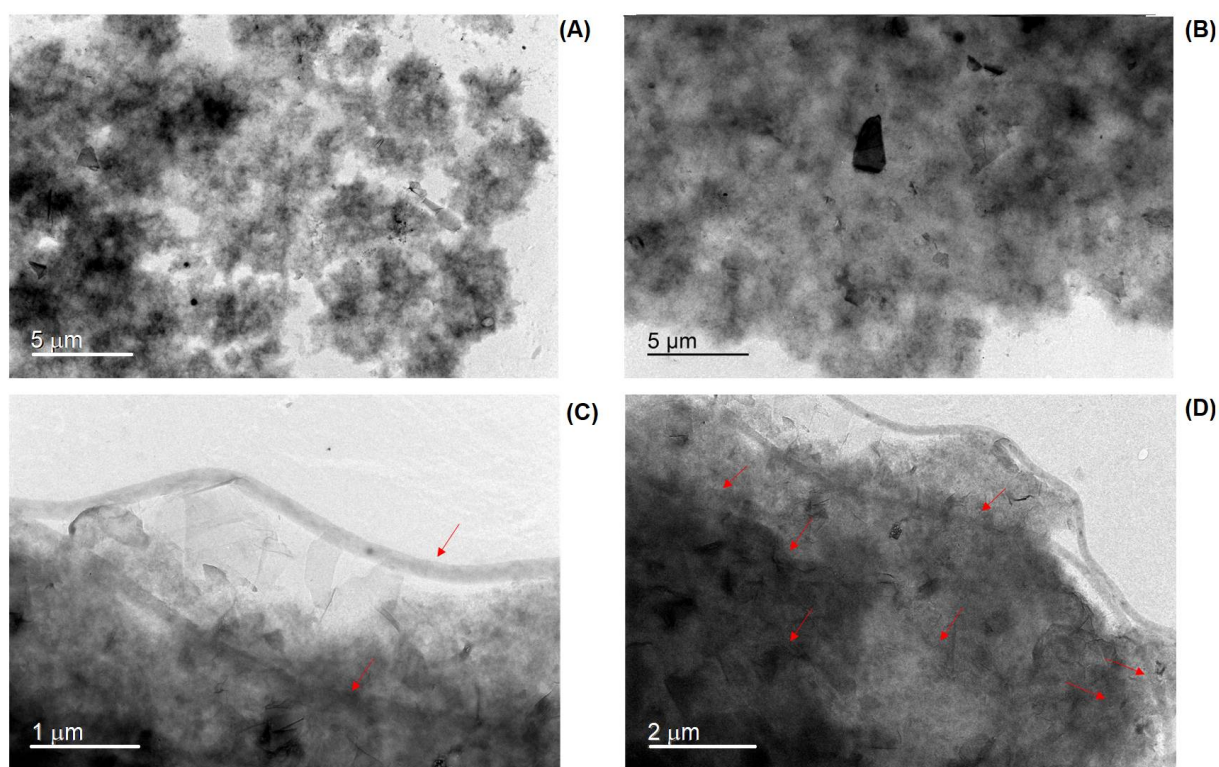


Figura 48 – Imagens das amostras de GO:PEDOT:PSS 5% obtidas pela técnica de MET. (A) e (B) são as imagens dos filmes sem tratamento com solvente. (C) e (D) são as imagens dos filmes tratados com EG.

As imagens (C) e (D) mostram uma certa estrutura alongada que aparentemente tem característica cilíndrica quando o tratamento com solvente é realizado, e essas estruturas estão indicadas com as setas vermelhas na figura. Essa sugestão de estrutura cilíndrica vem do fato das bordas não estarem tão escuras, indicando que não há acúmulo de material nessa região, mas sim

na região central, e entra em concordância com resultados previamente obtidos na literatura [68]. É possível ainda observar que a morfologia do filme é modificada com esse tratamento, sendo que as estruturas cilíndricas são formadas após a exposição desses filmes com o etilenoglicol. As imagens de microscopia ainda mostram as folhas de GO aparecendo de forma mais evidente, corroborando com as imagens de AFM. Além disso, é observado que essas estruturas aparentam vir de dentro da matriz polimérica, indicando que o solvente não fica limitado em atuar apenas na superfície do filme polimérico.

As mudanças morfológicas na matriz polimérica observadas pelas imagens de MET sugerem que o aumento da condutividade elétrica nos filmes após o tratamento com EG não se dá apenas pela retirada parcial do PSS, mas também por essas alterações na estrutura polimérica. Isso pode ser dito ao se comparar o que Kim *et al.* [68] reportaram com as mudanças estruturais observadas quando solventes polares interagem com os filmes de PEDOT:PSS e eles notaram que a condução elétrica é melhorada porque o etilenoglicol ou outros solventes polares favorecem mudanças nos domínios de PEDOT, sendo alterados de domínios curvos para um domínio cilíndrico e esticado, aumentando assim a condutividade elétrica por melhorar o caminho dos portadores de carga.

4.2.2 Mudanças a Nível Molecular

Como na seção precedente, motivados pelas mudanças vistas com as técnicas discutidas, é interessante investigar possíveis alterações a níveis moleculares. A figura 49 mostra os espectros de NEXAFS resolvidos angularmente para as amostras de GO:PEDOT:PSS 5%. Os espectros mostram duas características principais, atribuídas à transição do enxofre 1s para as unidades de PEDOT e PSS, observadas em 2472 e 2480 eV, respectivamente.

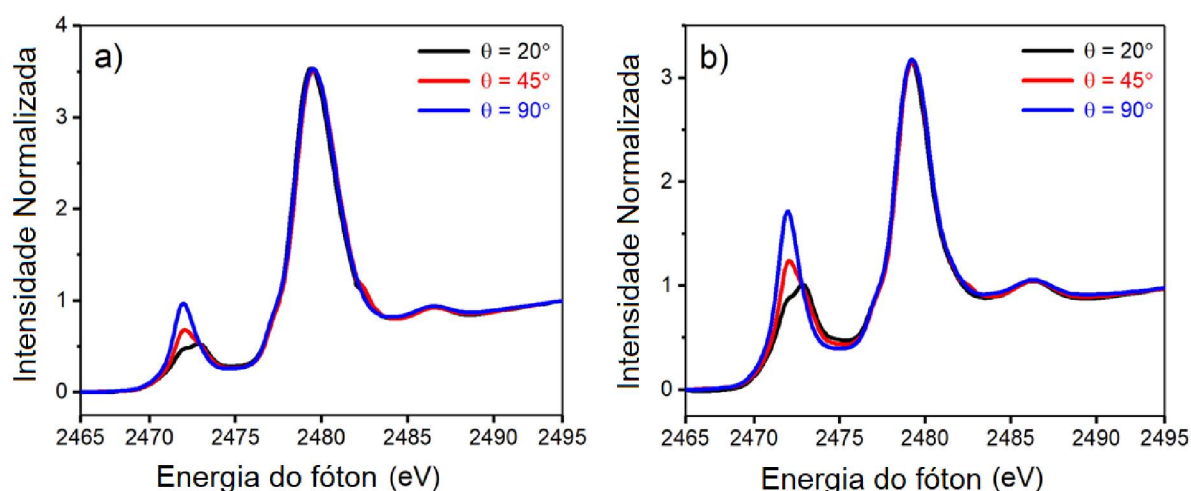


Figura 49 – Espectros NEXAFS do enxofre 1s para as amostras (a) sem tratamento e (b) tratado com EG.

Os espectros mostram uma sobreposição das transições de $S\ 1s \rightarrow \pi^*$ e $S\ 1s \rightarrow \sigma^*$, nas energias dos fótons em 2472 e 2473 eV, respectivamente. Essas transições são características do PEDOT [27]. Baseado no dicroísmo apresentado pelas transições do PEDOT, pode-se concluir que as unidades de tiofeno apresentam a mesma direção preferencial mostrada na seção 4.1.2: A transição mais intensa π^* é observada quando os raios X incidem perpendicularmente (90°), em oposição ao que acontece com a transição σ^* .

Comparando as intensidades relativas das variações das absorções entre as unidades de PEDOT no filme sem tratamento com os filmes tratados com EG, é possível ver que o filme que apresenta a estrutura mais organizada é o que sofreu o processo de tratamento com solvente.

Ainda, não foi possível ver dependência angular com as unidades de PSS, indicando que essa estrutura amorfa ainda está presente na superfície do filme. É importante notar, ainda, o aumento das contribuições de absorção do PEDOT e o decréscimo das contribuições de absorção do PSS na superfície do filme após o tratamento com EG, e isso está de acordo com as discussões previamente realizadas. Isso indica que uma certa parte de PSS foi retirada do filme após o tratamento com etilenoglicol.

Se pegarmos os picos mais intensos de PSS e PEDOT e fizermos a razão entre eles, observamos que ela cai de aproximadamente 3,5 para 1,8 após o filme interagir com o EG, o que também explica a melhora na condutividade elétrica dos filmes após o tratamento com solvente, pois o PSS é a parte isolante do compósito que atrapalha a condutividade elétrica do PEDOT.

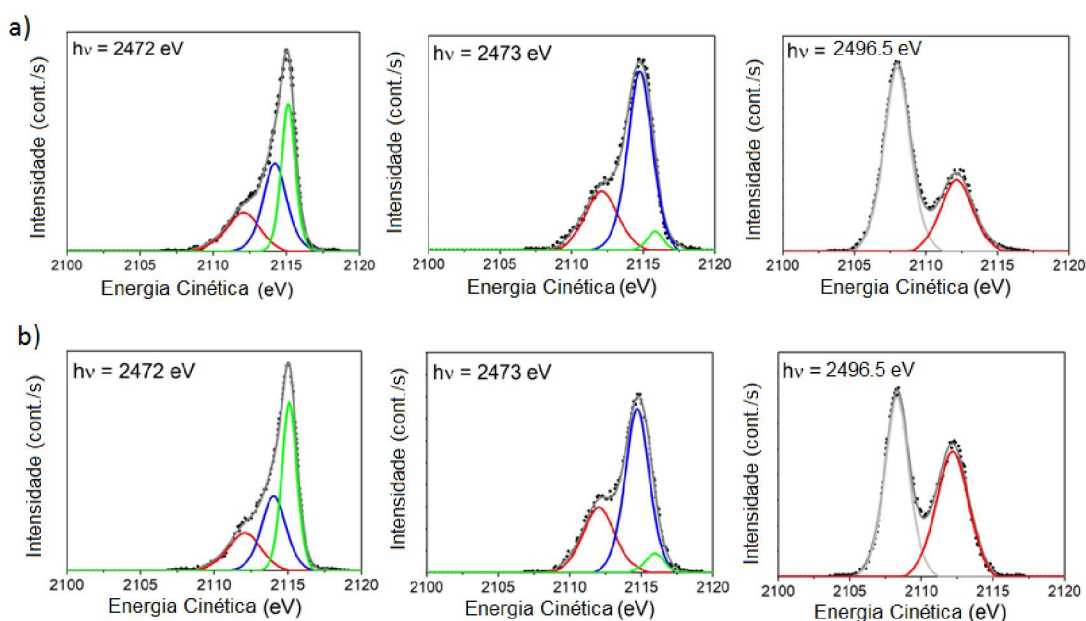


Figura 50 – Espectros de decaimento Auger da camada $KL_{2,3}L_{2,3}$ do enxofre para a) filme sem tratamento e b) filme tratado com EG. Esses espectros foram usados para calcular os tempos de transferência de carga.

Os espectros de decaimento Auger (RAS) da camada $KL_{2,3}L_{2,3}$ do enxofre para os filmes

finos de GO:PEDOT:PSS 5% tratado e não tratado com EG estão mostrados na figura 50, em três diferentes energias do fóton. As primeiras duas energias (2472 e 2473 eV) correspondem às ressonâncias de π^* e σ^* , e em 2486,5 eV está relacionado com a região de energia maior que o potencial de ionização do S 1s.

Os espectros obtidos em 2496,5 eV mostram o processo Auger normal associado com a ionização do S1s das unidades de PSS e PEDOT. Os outros espectros em 2472 e 2473 eV trazem algumas informações importantes: A linha vermelha com energia cinética 2112 eV corresponde ao decaimento do tipo Auger normal das unidades de tiofeno, sendo que as outras características estão associadas aos canais de caimento do tipo espectador para as ressonâncias π^* e σ^* [27]. Relembrando da explicação da subseção 4.1.2, os picos em 2108 eV, aproximadamente, correspondem a elétrons Auger do tipo *s* e não foram levados em consideração por conta da sua intensidade. Então, diferentemente do apresentado na figura 37, a figura 50 não apresenta o espectro completo. No entanto, ele foi adquirido com a mesma extensão e com o mesmo regime de energias cinéticas, apenas foi cortado na região de interesse. Os canais mostrados na energia 2496,5 eV correspondem aos elétrons do tipo Auger normal e como explicado na subseção 4.1.2 ele não é utilizado para o cálculo do tempo de transferência de carga por não apresentar o canal de decaimento do tipo Auger espectador.

O ajuste da curva foi feito para calcular o tempo de transferência de carga. Usando a equação 2.8, o tempo de transferência de carga foi calculado considerando $\tau_C = 1,27$ fs, correspondendo ao relógio de monitoramento do enxofre 1s. Os cálculos foram feitos considerando a energia do fóton igual a 2472 eV, e os resultados obtidos foram 4,6 fs para o filme sem tratamento e 4,3 fs para o filme tratado com EG. Esses valores são ligeiramente maiores que os obtidos na seção anterior, mas isso ocorreu pelo fato das análises desse grupo de amostras terem sido feitas em um momento diferente das amostras do outro grupo. O que é importante notar é a tendência dos valores, e compará-los entre amostras pertencentes ao mesmo grupo, realizadas no mesmo instante sob as mesmas condições, levando em conta que esse é um método aproximativo como explicado na seção 2.8.

A espectroscopia Raman não traz novas informações sobre os filmes, e também não apresenta as mudanças observadas na seção 4.1.2, na figura 34. O gráfico mostrado na figura 51 não apresenta o desvio para o vermelho, tão menos diferenças significativas nas intensidades das bandas. O fato de não apresentar essas alterações mostra que o tratamento com etilenoglicol não altera a estrutura das moléculas, como observado nas diferentes razões mássicas de PEDOT:PSS e GO.

4.2.3 Modelo de Mott-VRH Aplicado às Medidas a Baixa Temperatura

Com a finalidade de analisar o comportamento elétrico dos filmes quando submetidos à baixas temperaturas, bem como de investigar os responsáveis pela condução das cargas elétricas,

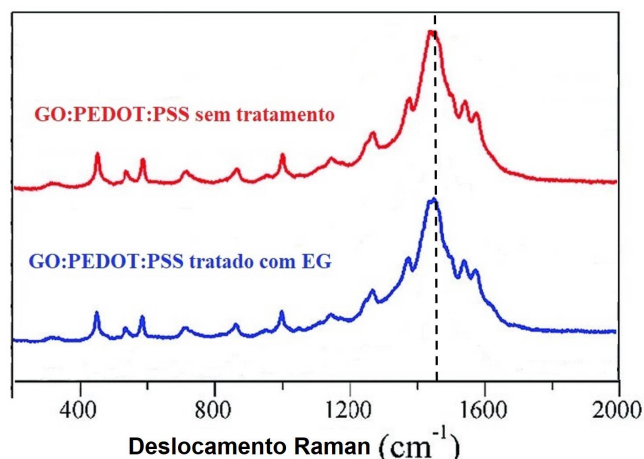


Figura 51 – Espectros Raman dos filmes sem tratamento e tratado com etilenoglicol.

foi realizado o experimento descrito na seção 3.4.10. O modelo de Mott-VRH, bem estabelecido na literatura para polímeros condutores, foi aplicado na análise dos resultados.

As medidas feitas consistem em monitorar a curva de corrente em função da tensão aplicada nos filmes em diferentes temperaturas. Considerando que muitos gráficos foram obtidos com essas medidas, apresento na figura 52 um exemplo de curvas obtidas para os filmes sem tratamento com EG nas temperaturas de $-123\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

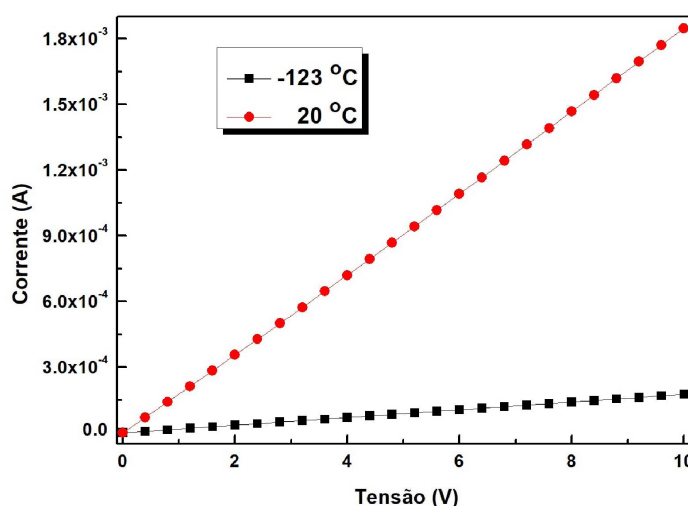


Figura 52 – Gráficos de corrente em função da tensão aplicada em filmes de GO:PEDOT:PSS 5% sem tratamento com EG para as temperaturas de $-123\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Os inversos dos coeficientes angulares desses gráficos se referem à resistência elétrica dos filmes. A partir da espessura da amostra e geometria do substrato aplicadas na equação 3.3, obtém-se os valores das condutividades elétricas dos materiais nas diferentes temperaturas analisadas. Com esses valores aplicados na equação 2.2, é possível fazer o ajuste da curva

experimental. O gráfico mostrado na figura 53 foi obtido a partir da sua linearização. O melhor ajuste de curvas foi dado para $D = 3$, e então a equação 2.2 pode ser transformada na equação 2.3.

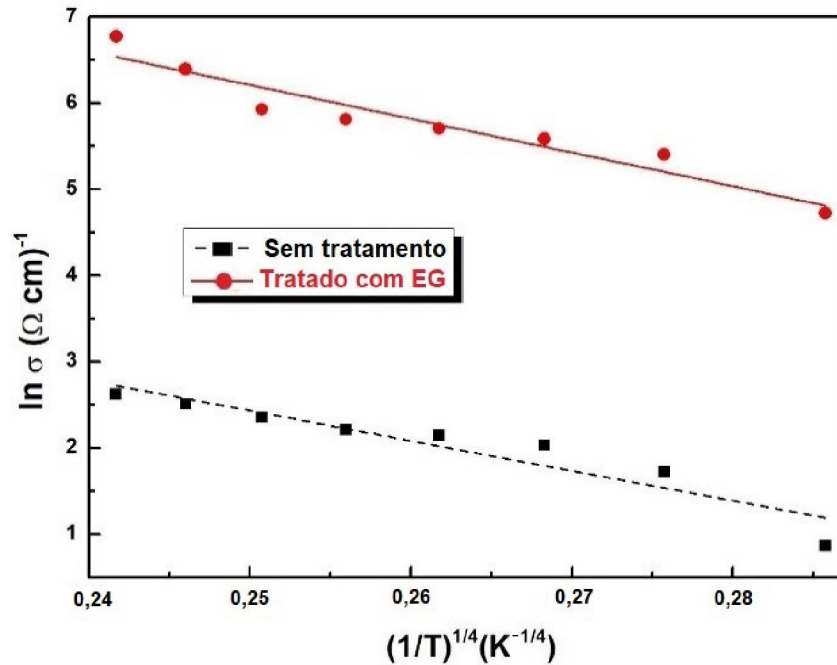


Figura 53 – Curva de $\ln(\sigma)$ em função de $(1/T)^{1/4}$ obtida pelo ajuste dos dados experimentais.

Como explicado no capítulo 2, é possível a partir do gráfico obter tanto a temperatura característica (T_0) quanto a condutividade característica (σ_0). σ_0 está associada com a condutividade elétrica do material a temperaturas muito altas, enquanto T_0 está associada com a composição do material em si [61] [62].

Linearizando a equação 2.3 a partir da função logarítmica, os coeficientes angular e linear obtidos estão relacionados a T_0 e σ_0 , respectivamente. Para a realização dos cálculos foi considerada a temperatura representativa igual a $T = 293,15$ K. A tabela 4 expressa as constantes determinadas pela aplicação do modelo de Mott-VRH.

Tabela 4 – A tabela apresenta a energia de ativação, temperatura e condutividade características para as amostras de GO:PEDOT:PSS 5% tratada e não tratada com EG calculadas com base no modelo de Mott-VRH.

GO:PEDOT:PSS 5%	$\sigma_0 ((\Omega cm)^{-1})$	T_0 (K)	W (eV)
Sem tratamento	$6,95 \times 10^4$	$1,47 \times 10^6$	0,054
Tratada com EG	$9,07 \times 10^6$	$2,36 \times 10^6$	0,029

Os resultados obtidos por esse método são importantes para entender o mecanismo de

condução elétrica. O fato do expoente da equação ser $1/4$ leva à conclusão que o material se encontra no regime de condução elétrica proposto por Mott, sendo a dimensão correspondente à 3. Outros valores para D foram utilizados, mas o que melhor ajustou a curva de condutividade elétrica em função da temperatura foi $D = 3$. Caso os ajustes não se adequassem às equações, poderia ser aferido que o PEDOT não atua majoritariamente na condução e outros efeitos poderiam estar relacionados, como o balístico (quando tem espalhamento dos portadores de carga). No entanto, com esses resultados fica evidente que a condução dos portadores de carga é dada pelo PEDOT, mesmo havendo mais GO na composição dos materiais. O GO atua como um organizador das cadeias poliméricas para evidenciar as propriedades elétricas do PEDOT.

A dinâmica explorada pela espectroscopia RAS mostra que o tratamento com solvente leva à diminuição no tempo de transferência de carga. A facilidade em transportar cargas é inversamente proporcional à distância de *hopping* e consequentemente necessita de menos energia (W) para acontecer. Ainda, a taxa de *hopping* decresce exponencialmente com o aumento da energia de ativação e com a distância entre estados localizados nos sítios de *hopping*. A diminuição da resistência de folha, associada com as mudanças morfológicas podem ser explicadas com esses resultados, porque diminuindo W é possível obter uma maior densidade de estados no nível da energia de Fermi pelo fato de serem inversamente proporcionais, facilitando assim a dinâmica no transporte de cargas e aumentando a condutividade elétrica dos compósitos [61] [79].

Ainda, é interessante notar tanto no gráfico quanto na tabela que os coeficientes angulares são quase iguais. Isso se deve pelo fato de o material após o tratamento com solvente ser o mesmo e não ter mudanças em sua estrutura, como visto pelas espectroscopia Raman e NEXAFS, apresentando seus componentes e ligações químicas inalteradas, mas somente com menor quantidade de um dos constituintes. Além disso, a energia de ativação é menor nos filmes tratados com etilenoglicol e a condutividade característica aumenta em duas ordens de grandeza nesses filmes.

O fato de W ser menor está intimamente ligado com o aumento da condutividade elétrica, indicando que os portadores de carga podem se locomover com maior facilidade. Observa-se, ainda, que a condutividade característica dos materiais teve o mesmo acréscimo de 2 ordens de grandeza observado a partir das medidas de resistência de folha a 4 pontas. Esses resultados estão associados com a remoção parcial de PSS, mostrado pelos espectros de NEXAFS e UV-Vis, e eles são importantes para entender os motivos pelo qual um simples tratamento com um solvente polar, combinado com a orientação proporcionada pelo GO nas cadeias poliméricas do PEDOT, resultam em um material mais condutor, com maior flexibilidade e ordenamento.

4.2.4 Mecanismo Global

O processo de deslocalização dos elétrons foi mais rápido para os filmes tratados com etilenoglicol (observado pela espectroscopia de Auger ressonante) e podem ser associados com

o fato dos filmes serem mais finos e lisos, o que corrobora com os resultados de AFM. Alemu *et al.* [66] discutiram em seu artigo que a relação entre as constantes dielétricas dos solventes e a polaridade e o incremento nas propriedades dos filmes após tratamento estão intimamente ligadas. Os solventes polares induzem um efeito de blindagem entre as cargas e os contra-íons dos polímeros, resultando numa redução na interação Coulombiana entre as cargas das cadeias de PEDOT e PSS.

Alemu *et al.* [66] utiliza metanol e etanol para tratar os filmes de PEDOT:PSS. No presente trabalho foi utilizado etilenoglicol por conta da sua alta constante dielétrica e polaridade. Considerando ambas as propriedades, é esperado que o EG forneça melhores resultados que os outros álcoois em termos da remoção do PSS dos filmes finos. Isso se deve ao fato das maiores constantes dielétricas (maior em relação ao ar) contribuírem para o decréscimo da interação eletrostática entre o PEDOT e o PSS e solventes mais polares aumentam as atrações intermoleculares com o PSS.

O alto ponto de ebulição do EG dificulta a sua remoção dos filmes tratados, mas isso pode ser contornado mergulhando (*dip casting*) os filmes em EG e depois em água. Pelo fato do PEDOT ser mais hidrofóbico do que o PSS e como o EG enfraquece a interação entre os dois polímeros, apenas o PSS é removido, e o PEDOT permanece em cima do substrato sem ser danificado. Além disso, o GO orienta as unidades de tiofeno do PEDOT de forma perpendicular ao substrato, providenciando assim um melhor ordenamento do filme. A figura 54 sintetiza o explicado.

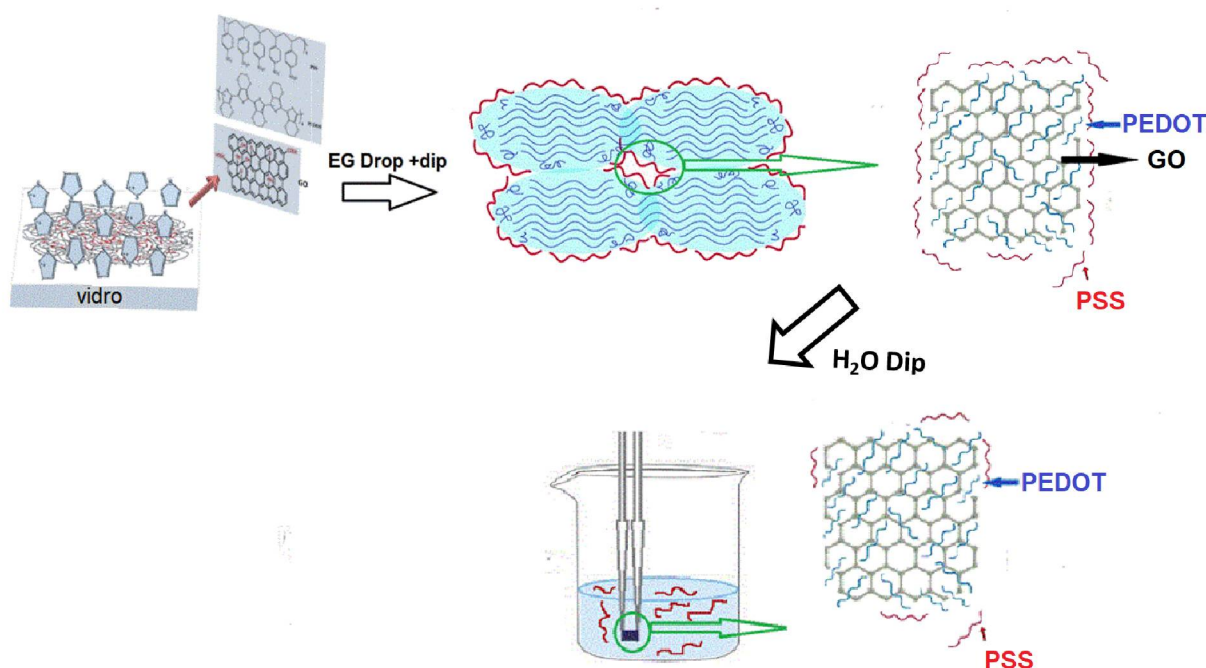


Figura 54 – Mecanismo proposto para justificar os ganhos de transmitância e valores de condutividade elétrica para os filmes de GO:PEDOT:PSS 5% tratados com etilenoglicol.

O mecanismo então se dá por: O GO enfraquece a interação entre PEDOT e PSS interagindo preferencialmente com o PEDOT e substituindo o PSS como contra-íon pelo fato do GO apresentar maiores concentrações de grupos funcionais oxigenados, incluindo carboxilatos negativos, e preserva algumas características hidrofóbicas em algumas regiões nas folhas do grafeno entre os grupos funcionais. Essa interação faz com que os grupos de tiofeno no PEDOT se orientem de forma preferencialmente perpendicular ao substrato (essa orientação é maior para os filmes de GO:PEDOT:PSS 5%). Quando os filmes secos são submetidos ao tratamento com EG, o solvente solvata o PSS e ele migra para a superfície. Quando o filme é mergulhado em água então o PSS é removido parcialmente.

Essa remoção é responsável pela melhora em 13% na transmitância, pelo ganho em 2 ordens de grandeza na condutividade elétrica e também pela diminuição em 0,3 fs no tempo de transferência de carga, além de tudo que foi discutido no decorrer dos capítulos precedentes. Dessa maneira, pode-se dizer que o material compósito de GO:PEDOT:PSS na proporção 5% e tratado com etilenoglicol foi considerado como um potencial substituto do ITO para ser utilizado como eletrodo transparente em dispositivos eletrônicos orgânicos em geral.

Capítulo 5

CONCLUSÃO

O material compósito aquoso baseado em óxido de grafeno (GO) e PEDOT:PSS reportado no presente trabalho pode ser depositado em diferentes substratos, inclusive nos flexíveis. Em detrimento da alta condutividade elétrica, transparência na região do visível simultaneamente com flexibilidade e resistência mecânica ao ser deflexionado, o material foi considerado um potencial substituto para o ITO em dispositivos orgânicos.

A adição de uma pequena quantidade de solução de PEDOT:PSS na dispersão aquosa de GO, em uma razão em massa bem definida entre GO e PEDOT de 0,058, resulta na diminuição de uma ordem de grandeza na resistividade do material. Isso acontece porque a interação entre as folhas de óxido de grafeno e o material polimérico faz com que os anéis de tiofeno no PEDOT se alinhem perpendicularmente ao substrato, melhorando tanto a uniformidade do material quanto no caminho para os portadores de carga. Essa análise foi comprovada pelos espectros de NEXAFS e Auger ressonante. As mudanças morfológicas, tais quais melhor ordenamento e segregação de fase entre PEDOT e PSS também foram visíveis nas imagens de microscopia de força atômica e de microscopia eletrônica de varredura. O espectro Raman dos materiais contribuiu para analisar as mudanças conformacionais dos anéis de tiofeno no PEDOT, que mudaram de uma estrutura benzenoide para uma estrutura quinoide. Para menores quantidades de PEDOT adicionados no GO, existe pouco material polimérico para ser orientado de forma eficiente a ponto de melhorar a condutividade significativamente, ficando as propriedades do GO evidenciadas. Já no caso de maiores adições, acima de 5%, o contrário acontece e menos folhas de GO estão disponíveis para orientar as cadeias de PEDOT, fazendo com que as propriedades do polímero em si sejam evidenciadas. Por isso a razão de mistura ótima escolhida para dar segmento às análises foi a de 5%.

O tratamento com o solvente orgânico etilenoglicol proporciona um decréscimo adicional em mais uma ordem de grandeza na resistividade do material compósito. Além disso, os materiais tratados com solvente ficaram 13% mais transparentes no comprimento de onda de 550 nm. Isso pode ser atribuído também à orientação do PEDOT pelas folhas de GO e da remoção parcial de

PSS dos filmes, comprovado pelas técnicas de NEXAFS, Auger Ressonante, medidas de ângulo de contato e espectroscopia UV-Vis. Além disso, mudanças morfológicas foram observadas pelas imagens de microscopia de força atômica e microscopia eletrônica de transmissão.

O tempo de transferência de carga foi obtido pelo método *core hole clock* a partir da análise dos espectros de Auger ressonante. Os valores ficaram na ordem de femtosegundos, sendo o processo de deslocalização ultra-rápida do elétron 0,3 fs menor para os materiais tratados com etilenoglicol. Além disso, os espectros de NEXAFS mostraram que a razão entre os picos mais intensos de PSS/PEDOT decaiu de aproximadamente 3,5 para 1,8 após o tratamento com solvente, explicando o aumento da condutividade dos filmes.

As medidas a baixa temperatura auxiliaram no estudo através do modelo de Mott-VRH, no qual foi verificado que a condução ocorre em 3-D, e que a melhora na condutividade depois do tratamento com etilenoglicol é explicada através da diminuição da energia de ativação de *hopping*, enquanto a condutividade característica do filme aumenta, corroborando com resultados anteriores. O regime de Mott-VRH mostrou que o responsável pela condução elétrica nos filmes é o PEDOT, mesmo estando presente em menor quantidade volumétrica.

Esses resultados expressivos mostram que o material a base de GO e PEDOT:PSS pode suprir materiais já estabelecidos por apresentar características flexíveis e comparáveis em termos elétricos e ópticos. O material compósito é mais barato e processável em larga escala e pode ser utilizado como eletrodo em diferentes tipos de dispositivos eletrônicos orgânicos. O material pode ser competitivo no mercado, considerando o fato de que pode-se diminuir o preço por utilizar menores quantidades de PEDOT:PSS em uma matriz de GO, obtendo assim filmes com resistividade elétrica, flexibilidade e valores de transmitância melhorados.

Capítulo 6

TRABALHOS FUTUROS

Como sugestão para trabalhos futuros:

- Estabelecer novos métodos de deposição para o material compósito de GO:PEDOT:PSS, tais como a impressão via *slot die* e a deposição pelo método de *air brush*;
- Estudar a interação desse compósito com outros materiais, tais como os utilizados em camadas ativas de dispositivos fotovoltaicos orgânicos;
- Aplicar esse eletrodo em dispositivos orgânicos, como OPV's e sensores de gases;
- Estudar rotas de polimerização do polímero PEDOT sem a adição de PSS;
- Com o item anterior, investigar se o GO conseguiria substituir o PSS como dopante e estabilizador no material compósito.

REFERÊNCIAS

- [1] World bank, Global World Population. www.data.worldbank.org/. Acesso em: 12/05/2019.
- [2] Columbia, Global Energy Consumption in Fraction, 2017. www.columbia.edu/~mhs119/EnergyConsump/. Acesso em: 10/06/2019.
- [3] Earth System Research Laboratory, Recent Monthly Average Mauna Loa CO2. www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/. Acesso em: 10/06/2019.
- [4] Columbia, Global Surface Temperature. <https://www.csas.ei.columbia.edu/2016/09/26/a-better-graph/>. Acesso em: 10/06/2019.
- [5] U.S. Department of Energy, Current Global Energy Consumption. www.sc.doe.gov/bes/reports/files/SEU_rpt.pdf. Acesso em: 05/02/2019.
- [6] Energia Solar Térmica. www.neosolar.com.br/aprenda/saiba-mais/energia-solar-termica. Acesso em: 10/12/2018.
- [7] Photovoltaic Power Pontential Brazil . www.solargis.com/maps-and-gis-data/download/brazil. Acesso em: 10/05/2019.
- [8] Brazilian PV Installation in 2018. <https://www.pv-magazine.com/>. Acesso em: 10/05/2019.
- [9] A.E. Becquerel. Memoire sur les effects delectriques produits sous linfluence des rayons solaires. *Comptes Rendus*, 9:561–567, 1839.
- [10] Instalo Solar, As primeiras células solares. www.instalosolar.com.br/blog-instalo-solar/historia-o-surgimento-das-solucoes-em-energia-solar. Acesso em: 14/06/2019.
- [11] Instituto de Física - UFRGS, A descoberta do efeito fotoelétrico. <https://www.if.ufrgs.br/einstein/efeitofotoeletricodescoberta.html>. Acesso em: 14/06/2019.
- [12] Computer History Museum, 1931: The Theory Of Electronic Semi-Conductors. <https://computerhistory.org/siliconengine/the-theory-of-electronic-semi-conductors>. Acesso em: 14/06/2019.

- [13] Light-sensitive electric device. Russel Shoemaker Ohl, Patent US2402662A, 1946. Acesso em: 14/06/2019.
- [14] APS, April 25 of 1954: Bell Labs Demonstrates the First Practical Silicon Solar Cell. <https://www.aps.org/publications/apsnews/200904/physicshistory.cfm>. Acesso em: 09/06/2019.
- [15] Fraunhofer, World Record Solar Cell with 44.7%Efficiency. https://www.ise.fraunhofer.de/content/dam/ise/en/documents/press-releases/2013/2213_ISE_PI_e_World_20Record_20Solar_20Cell.pdf. Acesso em: 09/06/2019.
- [16] T. Ighil e L. Razika. *Nanomaterials in Solar Cells*. Springer International Publishing Switzerland, 2015.
- [17] Amerisolar, Difference between monocrystalline and polycrystalline solar panels. <https://www.weamerisolar.eu/>. Acesso em: 09/06/2019.
- [18] G. Cook, L. Billman, and Solar Technical Information Program (U.S.) United States Department of Energy. *Photovoltaic Fundamentals*. SERI/TP. Solar Energy Research Institute, 1991.
- [19] W. Shockley e H. J. Queisser. Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells. *Journal of Applied Physics*, 32:510 – 519, 04 1961.
- [20] D. Adachi e L. J. Hernandez *et al.* Impact of carrier recombination on fill factor for large area heterojunction crystalline silicon solar cell with 25.1% efficiency. *Applied Physics Letters*, 107:233506, 12 2015.
- [21] R. R. King e D. C. Law *et al.* 40% efficient metamorphic gainpgainasge multijunction solar cells. *Applied Physics Letters*, 90:183516, 04 2007.
- [22] Sunew, Estrutura: Sustentabilidade desde a concepção. sunew.com.br/a-sunew/. Acesso em: 05/05/2019.
- [23] Sunew, Mobiliário urbano - Optree. <https://sunew.com.br/cases/optree/>. Acesso em: 14/06/2019.
- [24] Y. Cui e Z. Huifeng *et al.* Over 16% efficiency organic photovoltaic cells enabled by a chlorinated acceptor with increased open-circuit voltages. *Nature Communications*, 10:2515, 06 2019.
- [25] PV Magazine, Solar panel theoretical efficiency limit increases by 33%. pv-magazine.com/solar-panel-theoretical-efficiency-limit-increases-by-33/. Acesso em: 05/03/2019.
- [26] N. Straue e M. Rauscher *et al.* Tape casting of ito green tapes for flexible electroluminescent lamps. *Journal of the American Ceramic Society*, 95:187–198, 02 2012.

- [27] B. G. A. L. Borges e M. F. F. das Neves *et al.* Molecular orientation and femtosecond charge transfer dynamics in transparent and conductive electrodes based on graphene oxide and pedot:pss composites. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 21:736–743, 12 2018.
- [28] Michaelis, Dicionário Brasileiro da Língua Portuguesa. <http://michaelis.uol.com.br/busca?r=0&f=0&t=0&palavra=pol%C3%ADmero>. Acesso em: 05/12/2018.
- [29] T. Kietzeke e D. Neher *et. al.* Novel approaches to polymer blends based on polymer nanoparticles. *Nature materials*, 2:408–412, 07 2003.
- [30] Nobel, The Nobel Prize in Chemistry 2000. <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2000/summary/>. Acesso em: 15/05/2019.
- [31] N. D. Yamamoto, Tese de Doutorado em Física: Células Solares Orgânicas Baseadas nas Estruturas Heterojunção em Bicamada e Heterojunção de Volume. 2014. Universidade Federal do Paraná.
- [32] T. Kietzeke, Master Degree Dissertation in Physics: Solar cells based on novel nanostructured blends of semiconducting polymers. 2005. Institut für Physik. Universität Potsdam.
- [33] J. B. Russel. *Química geral*. Volume 2, Química geral. Makron Books, 1994.
- [34] P. Becher. *Emulsions: theory and practice*. Volume 2, American chemical society monograph series. Reinhold, 1977.
- [35] D. Qian, PHD. Thesis: Studies of Voltage Losses in Organic Solar Cells . 2017. Department of Physics, Chemistry and Biology (IFM). Linköping University.
- [36] A. Elshchneer e S. Kirchmeyer *et al.* *PEDOT. Principles And Applications Of An Intrinsically Conductive Polymer*. Boca Raton (FL). CRC Press. Taylor and Francis Group, 2011.
- [37] S. H. Eom e S. Sundaram *et al.* Polymer solar cells based on inkjet-printed pedot:pss layer. *Organic Electronics*, 10:536–542, 05 2009.
- [38] G. F. Wang e X. M. Tao *et. al.* Fabrication and characterization of oleds using pedot:pss and mwcnt nanocomposites. *Composites Science and Technology*, 68:2837–2841, 11 2008.
- [39] Y. Seekaew e S. Lokavee *et al.* Low-cost and flexible printed graphene–pedot:pss gas sensor for ammonia detection. *Organic Electronics*, 15:2971–2981, 11 2014.
- [40] C. F. de Matos, Tese de Doutorado em Química: Materiais nanocompósitos multifuncionais por látices poliméricos e grafeno ou óxido de grafeno: síntese, caracterização e propriedades. 2015. Departamento de Química, Univesidade Federal do Paraná, Curitiba.
- [41] M. Orchin e R. S. Macomber *et al.* Atomic Orbital Theory. http://media.wiley.com/product_data/excerpt/81/04716802/0471680281.pdf. Acesso em: 29/06/2019.

- [42] H. W. Kroto e A. W. Allaf *et. al.* C60: Buckminsterfullerene. *Chemical Reviews*, 91(6):1213–1235, 1991.
- [43] Nobel, The Nobel Prize in Chemistry 1996. www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1996/. Acesso em: 29/06/2019.
- [44] C. F. de Matos e F. Galembeck *et. al.* Multifunctional and environmentally friendly nanocomposites between natural rubber and graphene or graphene oxide. *Carbon*, 78:469–479, 11 2014.
- [45] Nobel, The Nobel Prize in Physics 2010. www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2010/. Acesso em: 29/06/2019.
- [46] M. J. Allen e V. C. Tung *et. al.* Honeycomb carbon: A review of graphene. *Chemical reviews*, 110:132–45, 08 2009.
- [47] Physics, Even with defects, graphene is strongest material in the world. <https://phys.org/news/2013-05-defects-graphene-strongest-material-world.html>. Acesso em: 25/06/2019.
- [48] C. Lee e X. Wei *et al.* Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *Science (New York, N.Y.)*, 321:385–8, 07 2008.
- [49] Singularity, Graphene Armor Would Be Light, Flexible and Far Stronger Than Steel. <https://singularityhub.com/graphene-armor-would-be-light-flexible-and-far-stronger-than-steel/>. Acesso em: 25/06/2019.
- [50] A. K. N. Geim e K. S. Novoselov. The rise of graphene. *Nature materials*, 6:183–191, 04 2007.
- [51] E. Pop e V. Varshney *et. al.* Thermal properties of graphene: Fundamentals and applications. *MRS Bulletin*, 37:115–123, 01 2013.
- [52] R. Raveendran-Nair e P. A. Blake *et al.* Fine structure constant defines visual transparency of graphene. *Science (New York, N.Y.)*, 320:1308, 07 2008.
- [53] L. F. Lima, Dissertação de Mestrado em Física: Eletrodos Transparentes e Flexíveis Baseados em Compósito de Grafeno Oxidado: Preparação, Caracterização e Aplicação em Células Solares Orgânicas. 2016. Programa de Pós-Graduação em Física. Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba .
- [54] S. H. Domingues, Tese de Doutorado em Química: Filmes Finos, Transparentes e Condutores Baseados em Grafeno. 2013. Programa de Pós-Graduação em Química. Departamento de Química. Universidade Federal do Paraná, Curitiba .
- [55] X. Wu e J. Liu *et al.* Highly conductive and uniform graphene oxide modified pedot:pss electrodes for ito-free organic light emitting diodes. *J. Mater. Chem. C*, 2:4044–4050, 2014.

- [56] V. C. Tung e L. M. Chen *et al.* Low-temperature solution processing of graphene-carbon nanotube hybrid materials for high-performance transparent conductors. *Nano letters*, 9:1949–1955, 05 2009.
- [57] Y. G. Seol e T. Q. Trung *et al.* Nanocomposites of reduced graphene oxide nanosheets and conducting polymer for stretchable transparent conducting electrodes. *J. Mater. Chem.*, 22:23759–23766, 2012.
- [58] IDC Technologies, Classification Of Solvents. <http://www.idc-online.com/technical-references/pdfs/chemical-engineering/Classification-of-solvents.pdf>.
- [59] N.W. Ashcroft e N. D. Mermin *et. al.* *Física Do Estado Sólido*. CENGAGE DO BRASIL, 2011.
- [60] R. Noriega e J. Rivnay *et al.* A general relationship between disorder, aggregation and charge transport in conjugated polymers. *Nature Materials*, 12:1038–1044, 08 2013.
- [61] N. Mott. *Conduction in Non-Crystalline Materials*, 2nd ed. Oxford University Press Inc., New York., 1993.
- [62] S. Roth. *One-Dimensional Metals: Physics and Materials Science*. VCH Verlagsgesellschaft MBH, Weinheim (Federal Republic of Germany); VCH Publishers, Inc., New York, USA., 1995.
- [63] M.Rowell e M. Mcgehee. Transparent electrode requirements for thin film solar cell modules. *Energy Environmental Science*, 4:131–134, 12 2010.
- [64] N. Straue e M. Rauscher *et al.* Tape casting of ito green tapes for flexible electroluminescent lamps. *Journal of the American Ceramic Society*, 95:187–198, 02 2012.
- [65] Y. Wang e L. Shihao *et al.* An efficient flexible white organic light-emitting device with a screen-printed conducting polymer anode. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 45:402002, 09 2012.
- [66] D. A. Mengistie e H. Y. Wei *et al.* Highly conductive pedot:pss electrode by simple film treatment with methanol for ito-free polymer solar cells. *Energy Environ. Sci.*, 5:9662–9671, 10 2012.
- [67] N. D. Yamamoto e L. F. Lima *et al.* Modification of pedot:pss anode buffer layer with hfa for flexible polymer solar cells. *Chemical Physics Letters*, 572:73–77, 05 2013.
- [68] Y. H. Kim e C. Sachese *et al.* Highly conductive pedot:pss electrode with optimized solvent and thermal post-treatment for ito-free organic solar cells. *Advanced Functional Materials*, 21:1076 – 1081, 03 2011.

- [69] Z. Li e W. Meng *et al.* A nonionic surfactant simultaneously enhancing wetting property and electrical conductivity of pedot:pss for vacuum-free organic solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 137:311–318, 06 2015.
- [70] X. Wu e L. Lian *et al.* Highly conductive pedot:pss and graphene oxide hybrid film from a dipping treatment with hydroiodic acid for organic light emitting diodes. *Journal of Materials Chemistry C*, 4:8528–8534, 09 2016.
- [71] B. G. A. L. Borges, Tese de Doutorado em Química: Estudo da Estrutura Eletrônica e Transferência de Carga de Polímeros Derivados do Tiofeno Com Aplicação em Dispositivos Fotovoltaico. 2015. Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- [72] G. Hähner. Near edge x-ray absorption fine structure spectroscopy as a tool to probe electronic and structural properties of thin organic films and liquids. *Chem. Soc. Rev.*, 35:1244–1255, 2006.
- [73] R. Tadmor. Line energy and the relation between advancing, receding, and young contact angles. *Langmuir*, 20(18):7659–7664, 2004.
- [74] P. G. de Gennes. Wetting: statics and dynamics. *Rev. Mod. Phys.*, 57:827–863, 07 1985.
- [75] R. M. Eisberg e R. Resnick. *Quantum physics of atoms, molecules, solids, nuclei, and particles*. Wiley, 1985.
- [76] C. Arantes e B. G. A. L. Borges *et al.* Femtosecond electron delocalization in poly(thiophene) probed by resonant auger spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(16):8208–8213, 2013.
- [77] H. Peisert e T. Chassé *et al.* Relaxation energies in xps and xaes of solid sulfur compounds. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 68:321 – 328, 1994.
- [78] Y. Wang e S. Liu *et al.* An efficient flexible white organic light-emitting device with a screen-printed conducting polymer anode. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 45(40):402002, 2012.
- [79] V. Arkhipov e E. V. Emelianova *et al.* Equilibrium hopping conductivity in disordered materials. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 4:425–436, 09 2002.

APÊNDICES

Apêndice

O apêndice a seguir se refere ao artigo escrito com partes dos resultados demonstrados na dissertação. O artigo foi publicado no periódico *Physical Chemistry Chemical Physics* (PCCP) - ISSN 1463-9076, fator de impacto JCR 3.567 e qualis CAPES = A2 (Astronomia/Física).

PCCP

PAPER

[View Article Online](#)
[View Journal](#) | [View Issue](#)


Cite this: *Phys. Chem. Chem. Phys.*,
2019, 21, 736

Molecular orientation and femtosecond charge transfer dynamics in transparent and conductive electrodes based on graphene oxide and PEDOT:PSS composites†

Bruno G. A. L. Borges,^a Soheila Holakoei,^{ib} Mathues F. F. das Neves,^{ib} Luana C. W. de Menezes,^{ib} Carolina F. de Matos,^{ib} Aldo J. G. Zarbin,^{ib} Lucimara S. Roman^{ib} and Maria Luiza M. Rocco^{ib}*^a

The conducting polymer, poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-polystyrenesulfonic acid (PEDOT:PSS), is certainly one of the most important substitute materials for indium tin oxide in organic devices. Its metallic conductivity and transmittance bring favorable perspectives for organic photovoltaic applications. Although graphene oxide (GO) is not a good conductor, it can form high-quality thin films and can be transparent, and additionally, GO is an inexpensive material and can be easily synthesized. This study investigated how the conductivity of a composite film of graphene oxide (GO) and different amounts of PEDOT:PSS can be modified. The effects of GO:PEDOT:PSS composites with several PEDOT:PSS proportions were analyzed in regards to the composite molecular structure and ordering, charge transfer dynamics (in the femtosecond range), electrical properties and morphology. For the best conductivity ratio GO found with 5% PEDOT:PSS, a solvent treatment was also performed, comparing the resistivity of the film when treated with dimethyl sulfoxide (DMSO) and with ethylene glycol.

Received 23rd August 2018,
Accepted 3rd December 2018

DOI: 10.1039/c8cp05382k

rsc.li/pccp

Introduction

The major advantages of solution-processable organic photovoltaic (OPV) devices are their compatibility with flexible substrates and the different techniques that can possibly be used for large area applications, such as spray-coating, inkjet printing and roll-to-roll.¹ These features provide the practicability and option for OPV to be used as an alternative low-cost source of renewable energy. Intense efforts have been focused on the power conversion

efficiency (PCE) of the device, which nowadays is reaching the milestone of 17.3%.²

The device structure follows layer-by-layer steps onto a conductive electrode that is usually an indium tin oxide (ITO) film. However, the ITO has some disadvantages (mainly for being expensive and easy to break when deflected), which results in an unwanted setting of device upscaling. The search for new electrodes that are solution processable and able to produce a comparable or higher performance than ITO is one of the main pursuits of organic solar cells studies.^{3–6} The electrode must provide both high optical transparency and high electrical conductivity concomitantly. In the last few years, several varieties of materials have been used as an electrode in OPVs, including carbon nanotubes, Ag nanowires, oxide derivatives and conjugated polymers. One of the predominant materials that is used is doped polythiophene derivative, poly(3,4-ethylenedioxythiophene) PEDOT.⁷ However, the PEDOT itself exhibits a poor solubility in any solvent, resulting in a non-optimized morphology. A mixture PEDOT:PSS can be dispersed in water, showing a high-quality film. However, the insulator properties of PSS can increase the resistivity of the film. Several treatments have been investigated due to significant improvement of the PEDOT:PSS conductivity.^{4,8–10} For instance, Yamamoto *et al.* demonstrated that spin-casted PEDOT:PSS films had their sheet resistance reduced after a single step treatment with hexafluoroacetone (HFA).¹¹ Li *et al.* reported that the nonionic

^a Institute of Chemistry, Federal University of Rio de Janeiro, Rio de Janeiro 21941-909, Brazil. E-mail: luiza@iq.ufjf.br

^b Department of Physics, Federal University of Paraná, Curitiba 81531-990, Brazil

^c Federal University of Pampa, Caçapava do Sul, Rio Grande do Sul 96570-000, Brazil

^d Department of Chemistry, Federal University of Paraná, Curitiba 81531-990, Brazil

† Electronic supplementary information (ESI) available: XPS survey spectra for pure PEDOT:PSS and GO:PEDOT:PSS nanocomposites with 1, 5 and 10% of PEDOT:PSS which were normalized by the maximum peak intensity, detailed sulphur 1s photoemission spectra of pure PEDOT:PSS and GO:PEDOT:PSS nanocomposites after normalization by the maximum intensity peak, sulphur KL_{2,3}L_{2,3} resonant Auger decay spectra for PEDOT:PSS 1% for incident photon energies of 2472 eV and 2496.5 eV, transmittance spectra of PEDOT:PSS 1%, 5% and 10% samples before (as cast) and after solvent treatment (treated), and calculated peak areas for the π^* transitions observed in the S1s NEXAFS spectra of PEDOT. See DOI: 10.1039/c8cp05382k

surfactant PEG-TmDD could enhance the conductivity of PEDOT:PSS to 526 S cm^{-1} ,⁹ and Yu *et al.* presented several treatments of PEDOT:PSS with organic solutions that significantly enhanced its conductivity, being common results found amongst other reports.¹²

Nevertheless, another promising approach is the use of graphene oxide (GO) to increase the conductivity of PEDOT:PSS.^{13,14} A water-soluble composite, previously reported by our group,¹⁵ was obtained through a simple bulk mixture between GO and PEDOT:PSS without the use of any surfactant. These films present a resistivity of $0.13 \text{ } \Omega \text{ cm}$, which is significantly lower than that of pure PEDOT:PSS. However, the reasons behind the reduction of the resistivity in the composite film are lacking and remain unexplored. With that context taken into consideration, in this study the composite molecular structure, charge transfer dynamics and morphology of GO:PEDOT:PSS with different PEDOT:PSS proportions in the composite were analyzed. The results found in this work may contribute to the understanding of lower resistivity of PEDOT:PSS:GO films in a balanced proportion. Moreover, in an attempt to reach a more efficient electrode, a solvent treatment was performed on the film using dimethyl sulfoxide (DMSO) and ethylene glycol by drop casting and then dip casting the film in the solvents.

Experimental section

The graphene oxide used was obtained by a chemical route of graphite oxidation, using natural graphite (Graflake) supplied from the company Nacional de Grafite.^{16,17} The composites were obtained by directly mixing 3.0 mL of GO dispersion (0.15 mg mL^{-1}) and defined volumes of the PEDOT:PSS (Sigma-Aldrich, $500 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ PEDOT, $800 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ PSS) solution by vigorous magnetic stirring for 24 h . Some samples of GO:PEDOT:PSS were prepared with 1% (0.03 mL), 5% (0.15 mL) and 10% (0.3 mL) (v/v) of PEDOT:PSS, as well as neat GO and pristine PEDOT:PSS samples for comparison. As substrates, we used glass and every sample had an area of $1.5 \times 1.5 \text{ cm}^2$ each. Films of GO:PEDOT:PSS were obtained by drop casting the blends over glass substrates and put to dry at room temperature for 4 hours followed by a thermal annealing at $80 \text{ }^\circ\text{C}$, performed on a hot plate for 30 minutes. Both processes were carried out in room atmospheric conditions.

For the investigation of the resistivity of the films, the four-probe technique (in the Jandel Universal probe equipment) was used, performing 10 measurements in each sample. By applying this technique, a forward and a reverse current flow were considered and as an outcome, the sheet resistance (R_s) was obtained. To attain the thickness (t) of the films, 10 measurements of profilometry were made in each sample, using Veeco Dektak 150 equipment. It is important to mention that in order to avoid border effects; the edges of the samples were neglected. Using the relation $\rho = R_s t$,¹⁸ the resistivity (in $\Omega \text{ cm}$) was calculated. The unit of R_s is $\Omega \text{ sq}^{-1}$ and the thickness is cm .

The solvent treatment was performed in order to reduce the resistivity of the film, as reported by Nagata *et al.*¹⁸ where treatment with DMSO was used. Okuzaki *et al.*¹⁹ employed

ethylene glycol to enhance the conductivity. Here in this study, a different composite was utilized to raise the conductivity, and the technique for that was drop casting $100 \text{ } \mu\text{L}$ of the solvent and then setting it aside to dry at room temperature. After that, the film was dip cast in the solvent and dried in a vacuum oven at $80 \text{ }^\circ\text{C}$. The procedure to obtain the resistivity of the films remained the same as explained above.

The surface morphology of the films was evaluated by atomic force microscopy (AFM) using Shimadzu SPM 9700 equipment in a non-contact mode, and by scanning electron microscopy (SEM) in a TESCAN MIRA 3 FEG-SEM microscope. The Raman spectra were obtained by using a Renishaw Raman Imaging Microscope System 3000. The laser excitation line used was He-Ne (632.8 nm).

The spectroscopic experiments were carried out at the Brazilian Synchrotron Radiation Laboratory (LNLS), using the Soft X-ray Spectroscopy (SXS) beamline. A Si(111) double-crystal monochromator was used to cover the sulfur K-edge absorption region. This configuration provides a photon bandwidth of 0.38 eV . The beamline details and the experimental set-up have been reported elsewhere.²⁰ Near-edge X-ray absorption fine structure (NEXAFS) spectra were obtained indirectly by measuring the electron current at the sample (drain current) in the total electron yield (TEY) mode simultaneously with a photon flux monitor (Au grid). The final NEXAFS data were normalized by this flux spectrum to correct the fluctuations in beam intensity. The well-known energy value for the L_{III} transition of metallic molybdenum ($2p_{3/2} \rightarrow 4d$) was used for energy calibration of a Si(111) double-crystal monochromator. The polarization dependence was evaluated by measuring NEXAFS spectra at different incoming X-ray incident angles. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and Auger decay spectra were measured by a hemispherical electron energy analyzer employing a pass energy of 20 eV . No beam damage effects were observed for the photoabsorption or photoemission spectra. For curve fitting analysis of the resonant Auger spectra (RAS), a linear combination of Gaussian (G) and Lorentzian (L) peak shape functions was used. For background correction, a Shirley function was selected in an electron kinetic energy range from 2103 to 2120 eV .

Results and discussion

AFM micrographs for neat GO and pure PEDOT, as well as the composites, are presented in Fig. 1. The pure GO film image shows a rough surface formed by the overlap of GO sheets, unlike the very smooth PEDOT:PSS film surface. In the composites, no trends were observed related to the different GO:PEDOT:PSS proportions. The SEM images present in Fig. 2 confirm that the sample containing 5% of PEDOT:PSS is clearly the most homogeneous, with few aggregates, and smoother than the other two composites. These morphological differences can have a significant effect on the charge distribution over the films.

Raman spectroscopy was applied to analyze the carbon structure in the composite films and investigate the changes that occur at a molecular level with the incorporation of PEDOT:PSS

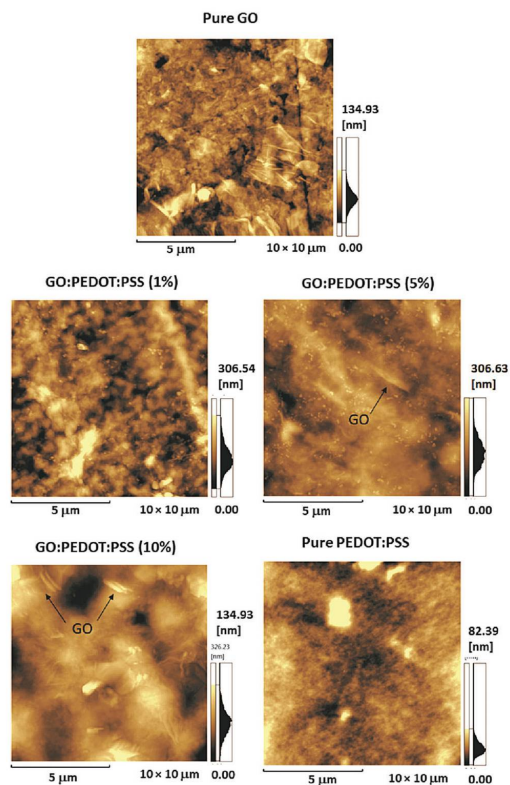


Fig. 1 AFM images of pure GO; GO:PEDOT:PSS (10%); GO:PEDOT:PSS (5%); GO:PEDOT:PSS (1%) and pure PEDOT:PSS films.

quantities. Fig. 3 presents the Raman spectra for compounds containing 1, 5 and 10% PEDOT:PSS, in addition to pure PEDOT:PSS and pristine GO. First, the correspondent bands were identified using the spectra of pure films. The GO films have well-defined D and G bands at 1336 and 1605 cm^{-1} , respectively. The G band is due to the $C_{sp^2}-C_{sp^2}$ stretching modes and the D band corresponds to a Raman mode that becomes active due to the presence of defects in the graphene-like structure. In the PEDOT:PSS film the vibration modes of

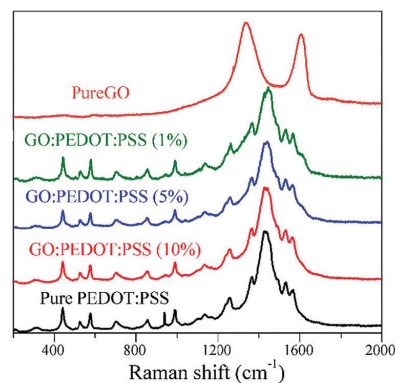


Fig. 3 Raman spectra for 1, 5 and 10% of GO:PEDOT:PSS and pure GO and PEDOT:PSS.

PEDOT components are clearly observed. At 1430 cm^{-1} there is a prominent band matching the symmetric $C_{\alpha}=C_{\beta}$ stretching mode of thiophene rings, while the 1567 cm^{-1} band is attributed to asymmetric $C_{\alpha}=C_{\beta}$ stretching. The $C_{\alpha}-C_{\alpha}$ inter-ring stretching vibrations and $C_{\beta}-C_{\beta}$ stretching deformations are observed at 1257 and 1365 cm^{-1} , respectively.¹³ The Raman spectrum for GO:PEDOT:PSS films shows the bands of individual materials but with different intensity as the PEDOT:PSS proportion increases in the composite.

The decrease in the GO:PEDOT:PSS ratio in the composites becomes evident by narrowing the region between $1200-1800\text{ cm}^{-1}$, due to the decrease in the intensity of the D and G bands of GO. Furthermore, it was also observed that the conformation of PEDOT chains changes with the interaction of GO sheets. When the proportion of GO in the film increases, the band of the symmetric $C_{\alpha}=C_{\beta}$ stretching mode is shifted to higher wavenumbers. This particular red-shift is attributed to conformational changes of thiophene rings. This result leads to the conclusion that the GO sheets are directly affecting the PEDOT from the benzoid to quinoid structure. The structural modification from benzoid to quinoid with GO:PEDOT interaction was also observed in other studies.²¹ No changes in PSS bands were observed.

Fig. 4 shows angular dependent S-K edge NEXAFS spectra for GO:PEDOT:PSS composites and neat PEDOT:PSS films.

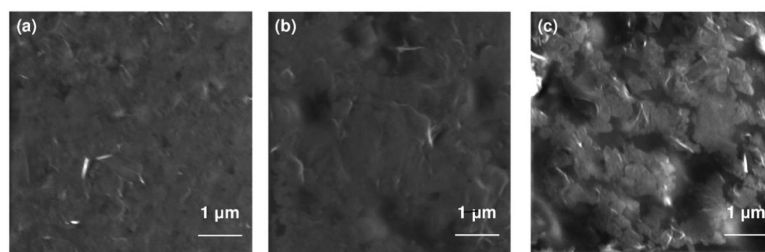


Fig. 2 SEM images of the films (a) GO:PEDOT:PSS (1%); (b) GO:PEDOT:PSS (5%) and (c) GO:PEDOT:PSS (10%).

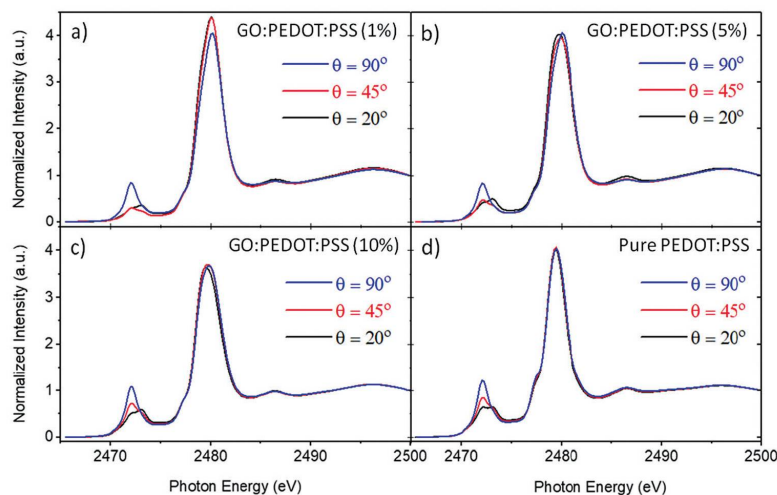


Fig. 4 S1s angular dependent NEXAFS spectra for GO:PEDOT:PSS: (a) 1%, (b) 5%, (c) 10% and (d) pure PEDOT:PSS.

The photoabsorption spectrum is characterized by two main absorption features, which correspond to electronic transitions from the sulfur 1s electron to unoccupied molecular orbitals.²² Following the assignments for gas-phase²³ and poly(thiophene) thin films,^{20,24} the first and less intense feature corresponds to the overlapping of S1s $\rightarrow \pi^*$ and S1s $\rightarrow \sigma^*$ (S–C) transitions of the PEDOT (2472 and 2473.2 eV, respectively). The most intense peak is assigned to S1s transitions of the PSS dopant, since the sulfur chemical bonding changes from S–C in PEDOT to highly oxidized sulfur (SO₃) in PSS, affecting their energy levels, and consequently the energy absorption. Casu *et al.* also reported an active influence of the presence of PSS in C1s and O1s NEXAFS spectra measured for PEDOT:PSS thin films.²⁵ The angle-resolved S1s NEXAFS spectra for pristine PEDOT:PSS and GO:PEDOT:PSS composite thin films showed noticeable increment in the intensity of the S1s $\rightarrow \pi^*$ transition, as opposed to the S1s $\rightarrow \sigma^*$ behavior with the increase in the incident angle (θ) of the synchrotron radiation (measured with respect to the substrate surface). The observed opposite behavior of the π^* and σ^* transitions suggests that the thiophene-unit in PEDOT is preferably oriented with the molecular plane perpendicular to the substrate surface. By analyzing the π^* intensities (peak areas) at grazing and normal incident angles, a higher difference for GO:PEDOT:PSS (5%) was calculated as shown in Table S1 (ESI†), pointing to a more organized film, which may reflect the higher conductivity presented by this nanocomposite. Furthermore, no clear angular dependence was observed for PSS, which indicates that the sulfur units of this polymeric dopant film have a more amorphous nature.

Sulfur KL_{2,3}L_{2,3} Auger decay spectra were acquired by tuning the excitation energy. Fig. 5 plots Auger decay spectra at the PEDOT photon resonance energies (2472 eV and 2473.2 eV) and after the sulfur ionization potential (2496.5 eV) and 10%, and neat PEDOT:PSS films. GO:PEDOT:PSS 1% RAS spectra can be found in the ESI†. Some changes were noticeable.

After the deconvolution procedure, a set of contributions could be identified. On the first resonance photon energy, two narrow peaks were identified at around 2113.7 eV and 2115.4 eV. Following previous studies for other thiophene-based systems,^{20,24,26} both are well-known spectator Auger decay channels (2 holes and 1 excited electron final state). The broad peak with constant kinetic energy of 2112 eV is a thiophene-characteristic normal Auger decay channel (2 holes state), the ¹D₂ final state, as discussed previously.²⁴ The presence of these three peaks at the resonance energy position is evidence of electron delocalization during the Auger decay occurring in the femto-second regime. After the sulfur ionization potential (2496.5 eV photon energy), the Auger decay spectrum should contain only peaks related to normal Auger decay processes. At this photon energy, an intense feature is clearly recognizable at 2108 eV kinetic energy, beyond the 2112 eV normal Auger peak. It is assigned to another normal Auger decay channel, due to the sulfur atom from the PSS dopant. This value is consistent with the normal Auger decay peak found for inorganic sulfates and sulfites.^{27–29} The width of the normal Auger peak is larger when compared to other Auger decay features caused by the delocalized character of the electron involved in the charge transfer process.³⁰ For the deconvolution procedure, the position of the normal Auger peak was kept at around 2112 eV while the other peaks could shift, and the Full Width at Half Maximum (FWHM) value of the normal Auger contribution was maintained higher than that of the spectator contributions.

Charge transfer times (τ_{CT}) were calculated from the branching ratios of the spectators and normal Auger signals through the Core-Hole Clock (CHC) method,^{24,31,32} using the sulfur core-hole lifetime of 1.27 fs³³ as an internal clock to monitor the electron delocalization dynamics in the femtosecond range. These results are plotted in Fig. 6 as a function of the PEDOT:PSS percentage. The calculated times are in the low femtosecond regime.

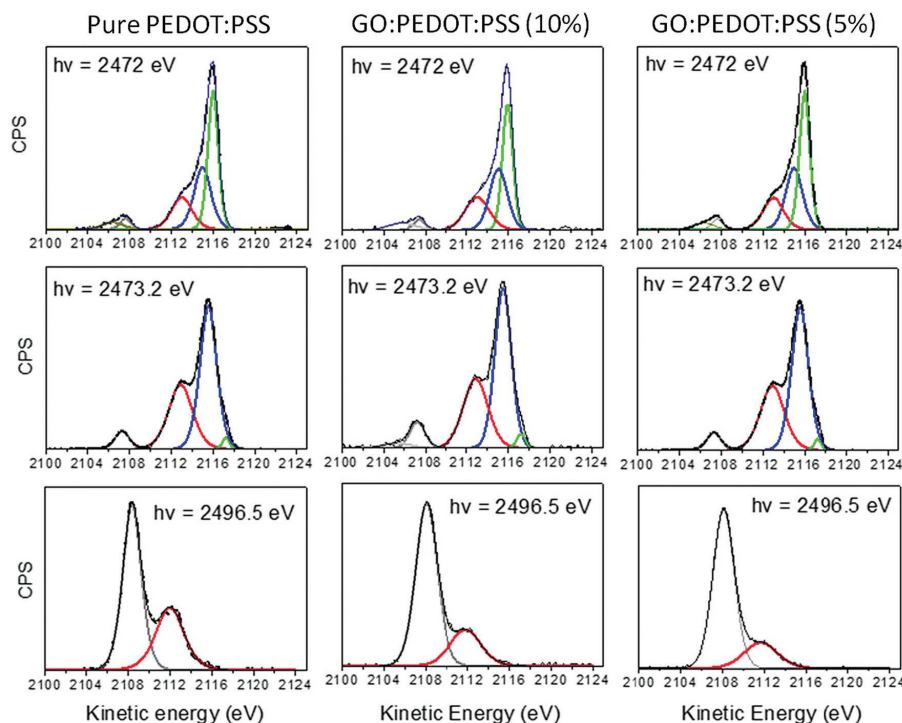


Fig. 5 Sulfur $KL_{2,3}L_{2,3}$ resonant Auger decay spectra for pure PEDOT:PSS, and GO:PEDOT:PSS 10% and 5% (background subtracted) at selected photon energies of 2472 eV, 2473.2 eV and 2496.5 eV.

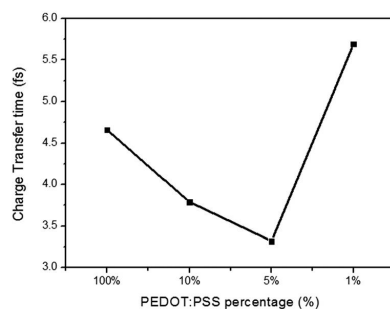


Fig. 6 Calculated charge transfer time using the core-hole clock method as a function of PEDOT:PSS percentage. These data were calculated for the incident photon energy of 2472 eV and using the CHC approach and 1.27 fs for the sulfur core-hole lifetime.

In general, these values show a linear decrease, ranging from 4.7 fs obtained for neat PEDOT:PSS to 3.3 fs encountered for the GO:PEDOT:PSS 5% composite. However, the calculated τ_{CT} increases to 5.7 fs when changing to GO:PEDOT:PSS 1%, the largest delocalization time between the analyzed films. Those spectroscopic results reinforce previously reported synergistic effects found between GO and PEDOT:PSS¹⁵ nanocomposite

films, where a detailed study of electrical and optical properties of GO and PEDOT:PSS mixtures was presented.

Fig. S1 (available at ESI†) shows the XPS survey spectra for all analyzed films (neat PEDOT:PSS and GO:PEDOT:PSS composites), normalized by the maximum peak intensity. All expected core-level peak contributions were detected, namely: S1s, S2s, S2p, O1s, C1s and the Auger S KLL peak. The detected Na is attributed to the PSS[−]Na⁺ since sodium residues are from the Na₂S₂O₈ oxidizing agent used during the PEDOT polymer synthesis.³⁴ Nitrogen traces were also detected.

S1s core-level photoemission spectra acquired for neat PEDOT:PSS and GO:PEDOT:PSS composites are plotted together in Fig. S2 (also available at ESI†) after normalization by the maximum intensity peak. Since there are two sulfur atoms with different chemical environments (S–C from PEDOT polymer and S–O from PSS dopant, respectively, with lower and higher binding energies), two peaks were clearly identified: the first one, at a lower binding energy (at around 2469 eV) and thus attributed to photoelectrons emitted from the PEDOT molecule, is weaker in comparison with the second feature at a higher binding energy (at around 2474 eV), related to photoelectrons emitted from the PSS dopant molecule. We have also noted that this lower energy peak decreases as the graphene oxide concentration increases, which is probably due to the

lower amount of PEDOT available at the surface when compared to other composite thin films.

The measured thickness of the films is around 130 nm, and considering that, the resistivity was calculated. The neat PEDOT:PSS film has 0.36 Ω cm of resistivity. For the neat GO film under the same conditions, the resistivity is around 40 Ω cm. Our lower resistivity composite film was obtained with 5% PEDOT:PSS commercial aqueous solution in GO dispersion, as explained above, with the resistivity of 0.035 Ω cm, one order of magnitude less than that of the neat PEDOT:PSS film. In the interest of being competitive as an OPV electrode, a solvent treatment was performed, following some recipes from the literature,^{35–37} where the PEDOT:PSS films were treated with several solvents to reduce its resistivity. From these papers, one can notice that better results are credited to polar solvents, due to a preferential solvation of the PEDOT and PSS chains, inducing a phase separation and a conformational change of the PEDOT chains.³⁵ The enhancement of conductivity in the case of DMSO solvent is caused by the induced screening effect between counterions and charge carriers, reducing the coulombic interaction between the positively charged PEDOT and the negatively charged PSS chains.³⁶ Besides that, Yong *et al.*³⁷ conveyed that a polar solvent treatment with ethylene glycol and other polar solvents provides differences in the structure of the polymer, revealing that the PEDOT grains are transformed from curved domains to a stretched network, raising the contact area between the PEDOT chains and then decreasing the resistivity because it improves the carriers' pathways. Thus, in this study, we chose two polar solvents DMSO and ethylene glycol that are not harmful. Then solvent treatments were performed in the samples, washing out the samples with DMSO and ethylene glycol to compare their effects. After the treatment, the results were similar for both solvents, and the resistivity could be decreased by one order of magnitude, considering a sample before and after the treatment. On washing the samples with DMSO, the resistivity value is $\rho_{\text{DMSO}} = 0.0036 \Omega$ cm and with ethylene glycol, the resistivity value is $\rho_{\text{EG}} = 0.0033 \Omega$ cm. Nevertheless, another important characteristic, also reported in the literature,^{35–37} is the transmittance enhancement of the treated films. In this study, a similar trend was also noticed in the samples, as presented in Fig. S4 (available at ESI†). The PEDOT:PSS 5% film improved by around 15% its transmittance.

Conclusion

The combination of PEDOT:PSS and graphene oxide (GO) was considered as an efficient alternative structure for indium tin oxide (ITO) in organic photovoltaics, due to the elimination of some drawbacks of ITO, such as high production costs and breakable structure under deflection. In this regard, some experimental techniques such as Raman and NEXAFS spectroscopies, and atomic force and scanning electron microscopies were performed to investigate the structure of the composites with different proportions. Charge transfer times at the sulfur 1s absorption edge were calculated by the core-hole clock method

and the final results demonstrated the faster electron delocalization process for the composite containing 5% of PEDOT:PSS with a value of 3.3 fs, which may be related to the higher homogeneity and ordering of this film, as probed by AFM and SEM, and NEXAFS, respectively. This remarkable and singular result can supply highly efficient material with some superior properties like flexibility, low cost and high safety, which can be used as a leading electrode in different types of organic photovoltaics. Moreover, it is possible to argue that the application as an electrode can be competitive in the market, considering that it is possible to lower the price for attaining the anode, using a little amount of PEDOT:PSS in a GO matrix, obtaining films with improved resistivity and transmittance values.

Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

Acknowledgements

This work has been supported by the Companhia Paranaense de Energia – COPEL research and technological development program, through the PD 2866-0470/2017 project, regulated by ANEEL. This work was partially supported by the LNLS – National Synchrotron Light Laboratory, Brazil. This study was financed in part by the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Finance Code 001. Special thanks go to CNPq and INCT Nanocarbon for the financial support.

References

- 1 J. Hou, O. Inganäs, R. H. Friend and F. Gao, Organic solar cells based on non-fullerene acceptors, *Nat. Mater.*, 2018, 17(2), 119–128, DOI: 10.1038/nmat5063.
- 2 L. Meng, Y. Zhang, X. Wan, C. Li, X. Zhang, Y. Wang, X. Ke, Z. Xiao, L. Ding, R. Xia, H.-L. Yip, Y. Cao and Y. Chen, Organic and solution-processed tandem solar cells with 17.3% efficiency, *Science*, 2018, 361(6407), 1094–1098, DOI: 10.1126/science.aat2612.
- 3 M. M. Stylianakis, D. Konios, K. Petridis and E. Kymakis, Solution-Processed Graphene-Based Transparent Conductive Electrodes as Ideal ITO Alternatives for Organic Solar Cells, *Graphene Materials - Advanced Applications*, 2017, DOI: 10.5772/67919.
- 4 Z. Li, Y. Liang and Z. Zhong, *et al.*, A low-work-function, high-conductivity PEDOT:PSS electrode for organic solar cells with a simple structure, *Synth. Met.*, 2015, 210, 363–366, DOI: 10.1016/j.synthmet.2015.11.006.
- 5 R. V. Salvatierra, C. E. Cava, L. S. Roman and A. J. G. Zarbin, ITO-Free and Flexible Organic Photovoltaic Device Based on High Transparent and Conductive Polyaniline/Carbon Nanotube Thin Films, *Adv. Funct. Mater.*, 2013, 23(12), 1490–1499, DOI: 10.1002/adfm.201201878.
- 6 J. Ouyang, “secondary doping” methods to significantly enhance the conductivity of PEDOT:PSS for its application

- as transparent electrode of optoelectronic devices, *Displays*, 2013, **34**(5), 423–436, DOI: 10.1016/j.displa.2013.08.007.
- 7 A. Elschner, S. Kirchmeyer, W. Lovenich, U. Merker and K. Reuter, *PEDOT: Principles and Applications of an Intrinsically Conductive Polymer*, 2010.
 - 8 Z. Li, F. Qin and T. Liu, *et al.*, Optical properties and conductivity of PEDOT:PSS films treated by polyethylenimine solution for organic solar cells, *Org. Electron.*, 2015, **21**, 144–148, DOI: 10.1016/j.orgel.2015.03.010.
 - 9 Z. Li, W. Meng and J. Tong, *et al.*, A nonionic surfactant simultaneously enhancing wetting property and electrical conductivity of PEDOT:PSS for vacuum-free organic solar cells, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2015, **137**, 311–318, DOI: 10.1016/j.solmat.2015.02.024.
 - 10 O. Inganäs, Avoiding indium, *Nat. Photonics*, 2011, **5**(4), 201–202, DOI: 10.1038/nphoton.2011.46.
 - 11 N. A. D. Yamamoto, L. F. Lima and R. E. Perdomo, *et al.*, Modification of PEDOT:PSS anode buffer layer with HFA for flexible polymer solar cells, *Chem. Phys. Lett.*, 2013, **572**, 73–77, DOI: 10.1016/j.cplett.2013.04.022.
 - 12 Z. Yu, Y. Xia, D. Du and J. Ouyang, PEDOT:PSS Films with Metallic Conductivity through a Treatment with Common Organic Solutions of Organic Salts and Their Application as a Transparent Electrode of Polymer Solar Cells, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, **8**(18), 11629–11638, DOI: 10.1021/acsami.6b00317.
 - 13 S. Rafique, S. M. Abdullah, M. M. Shahid, M. O. Ansari and K. Sulaiman, Significantly improved photovoltaic performance in polymer bulk heterojunction solar cells with graphene oxide/PEDOT:PSS double decked hole transport layer, *Sci. Rep.*, 2017, **7**, 39555, DOI: 10.1038/srep39555.
 - 14 M. Hilal and J. I. Han, Significant improvement in the photovoltaic stability of bulk heterojunction organic solar cells by the molecular level interaction of graphene oxide with a PEDOT: PSS composite hole transport layer, *Sol. Energy*, 2018, **167**, 24–34, DOI: 10.1016/j.solener.2018.03.083.
 - 15 L. F. Lima, C. F. Matos and L. C. Gonçalves, *et al.*, Water based, solution-processable, transparent and flexible graphene oxide composite as electrodes in organic solar cell application, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2016, **49**(10), 105106, DOI: 10.1088/0022-3727/49/10/105106.
 - 16 S. H. Domingues, R. V. Salvatierra, M. M. Oliveira and A. J. G. Zarbin, Transparent and conductive thin films of graphene/polyaniline nanocomposites prepared through interfacial polymerization, *Chem. Commun.*, 2011, **47**(9), 2592–2594, DOI: 10.1039/C0CC04304D.
 - 17 H. Mehl, C. F. Matos, E. G. C. Neiva, S. H. Domingues and A. J. G. Zarbin, The effect of variation of reactional parameters in the preparation of graphene by oxidation and reduction of graphite, *Quim. Nova*, 2014, **37**(10), 1639–1645, DOI: 10.5935/0100-4042.20140252.
 - 18 R. Nagata, Y. Yanagi, S. Fujii, H. Kataura and Y. Nishioka, Application of highly conductive DMSO-treated PEDOT:PSS electrodes to flexible organic solar cells, in *2014 21st International Workshop on Active-Matrix Flatpanel Displays and Devices (AM-FPD)*. IEEE, 2014, pp. 299–302, DOI: 10.1109/AM-FPD.2014.6867202.
 - 19 H. Okuzaki, Y. Harashina and H. Yan, Highly conductive PEDOT/PSS microfibers fabricated by wet-spinning and dip-treatment in ethylene glycol, *Eur. Polym. J.*, 2009, **45**(1), 256–261, DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2008.10.027.
 - 20 Y. Garcia-Basabe, B. G. A. L. Borges and D. C. Silva, *et al.*, The interplay of electronic structure, molecular orientation and charge transport in organic semiconductors: poly-(thiophene) and poly(bithiophene), *Org. Electron.*, 2013, **14**(11), 2980–2986, DOI: 10.1016/j.orgel.2013.08.022.
 - 21 V. C. Tung, J. Kim, L. J. Cote and J. Huang, Sticky Interconnect for Solution-Processed Tandem Solar Cells, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**(24), 9262–9265, DOI: 10.1021/ja203464n.
 - 22 J. R. S. Rita, C. Arantes, G. Araújo, L. S. Roman, L. Micaroni and M. L. M. Rocco, Photoabsorption and desorption studies on thiophene-based polymers following sulphur K-shell excitation, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 2011, **184**(3–6), 265–269, DOI: 10.1016/j.elspec.2010.12.005.
 - 23 A. P. Hitchcock, J. A. Horsley and J. Stöhr, Inner shell excitation of thiophene and thiolane: gas, solid, and monolayer states, *J. Chem. Phys.*, 1986, **85**(9), 4835–4848, DOI: 10.1063/1.451718.
 - 24 C. Arantes, B. G. A. L. Borges, B. Beck, G. Araújo, L. S. Roman and M. L. M. Rocco, Femtosecond Electron Delocalization in Poly(thiophene) Probed by Resonant Auger Spectroscopy, *J. Phys. Chem. C*, 2013, **117**(16), 8208–8213, DOI: 10.1021/jp312660d.
 - 25 M. B. Casu, P. Cosseddu, D. Batchelor, A. Bonfiglio and E. Umbach, A high-resolution near-edge X-ray absorption fine structure investigation of the molecular orientation in the pentacene/poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrene-sulfonate)pentacene/system, *J. Chem. Phys.*, 2008, **128**(1), 14705, DOI: 10.1063/1.2812649.
 - 26 Y. Garcia-Basabe, C. F. N. Marchiori and B. G. A. L. Borges, *et al.*, Electronic structure, molecular orientation, charge transfer dynamics and solar cells performance in donor/acceptor copolymers and fullerene: experimental and theoretical approaches, *J. Appl. Phys.*, 2014, **115**(13), 134901, DOI: 10.1063/1.4870470.
 - 27 C. D. Wagner and J. A. Taylor, Generation of XPS Auger lines by bremsstrahlung, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 1980, **20**(1), 83–93, DOI: 10.1016/0368-2048(80)85008-0.
 - 28 H. Peisert, T. Chassé, P. Streubel, A. Meisel and R. Szargan, Relaxation energies in XPS and XAES of solid sulfur compounds, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 1994, **68**, 321–328, DOI: 10.1016/0368-2048(94)02129-5.
 - 29 X.-R. Yu, F. Liu, Z.-Y. Wang and Y. Chen, Auger parameters for sulfur-containing compounds using a mixed aluminum-silver excitation source, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 1990, **50**(2), 159–166, DOI: 10.1016/0368-2048(90)87059-W.
 - 30 S. Lizzit, G. Zampieri and K. L. Kostov, *et al.*, Charge transfer from core-excited argon adsorbed on clean and hydrogenated Si(100): ultrashort timescales and energetic structure, *New J. Phys.*, 2009, **11**(5), 53005, DOI: 10.1088/1367-2630/11/5/053005.
 - 31 D. Menzel, Ultrafast charge transfer at surfaces accessed by core electron spectroscopies, *Chem. Soc. Rev.*, 2008, **37**(10), 2212, DOI: 10.1039/b719546j.
 - 32 L. Wang, W. Chen and A. T. S. Wee, Charge transfer across the molecule/metal interface using the core hole clock

- technique, *Surf. Sci. Rep.*, 2008, **63**(11), 465–486, DOI: 10.1016/j.surfrep.2008.06.001.
- 33 J. L. Campbell and T. Papp, Widths Of The Atomic K-N7 Levels, *At. Data Nucl. Data Tables*, 2001, **77**(1), 1–56, DOI: 10.1006/adnd.2000.0848.
 - 34 L. Groenendaal, F. Jonas, D. Freitag, H. Pielartzik and J. R. Reynolds, Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and Its Derivatives: Past, Present, and Future, *Adv. Mater.*, 2000, **12**(7), 481–494, DOI: 10.1002/(SICI)1521-4095(200004)12:7<481::AID-ADMA481>3.0.CO;2-C.
 - 35 X. Yijie and O. Jianyong, PEDOT:PSS films with significantly enhanced conductivities induced by preferential solvation with cosolvents and their application in polymer photovoltaic cells, *J. Mater. Chem.*, 2011, **21**, 4927, DOI: 10.1039/c0jm04177g.
 - 36 K. Jungyoon, J. Jaehoon, D. Lee and S. Jinsoo, Enhancement of electrical conductivity of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(4-styrenesulfonate) by a change of solvents, *Synth. Met.*, 2002, **126**, 311–316, DOI: 10.1016/S0379-6779(01)00576-8.
 - 37 K. Yong, S. Christoph, M. Michael, M. Christian, M. Lars and L. Karl, Highly Conductive PEDOT:PSS Electrode with Optimized Solvent and Thermal Post-Treatment for ITO-Free Organic Solar Cells, *Adv. Funct. Mater.*, 2011, **21**, 1076–1081, DOI: 10.1002/adfm.201002290.

O apêndice a seguir se refere ao segundo artigo fruto dessa dissertação. O artigo foi publicado no periódico *Journal of Applied Physics* (JAP) - ISSN 0021-8979, fator de impacto JCR 2.328 e qualis CAPES = B1 (Astronomia/Física).

Enhancement of conductivity and transmittance of graphene oxide/PEDOT:PSS electrodes and the evaluation of charge transfer dynamics

Cite as: J. Appl. Phys. **126**, 215107 (2019); doi: [10.1063/1.5124619](https://doi.org/10.1063/1.5124619)

Submitted: 16 August 2019 · Accepted: 18 November 2019 ·

Published Online: 2 December 2019



Matheus Felipe Fagundes das Neves,^{1,a)} João Paulo Vita Damasceno,² Soheila Holakoei,³ Maria Luiza M. Rocco,³ Aldo José Gorgatti Zarbin,² Camilla Karla Brites Queiroz Martins De Oliveira,¹ and Lucimara Stolz Roman^{1,a)}

AFFILIATIONS

¹Department of Physics, Federal University of Paraná, Curitiba 81531-990, Paraná, Brazil

²Department of Chemistry, Federal University of Paraná, Curitiba 81531-990, Paraná, Brazil

³Institute of Chemistry, Federal University of Rio de Janeiro, Rio de Janeiro 21941-909, Rio de Janeiro, Brazil

^{a)}Authors to whom correspondence should be addressed: mneves@fisica.ufpr.br and lsroman@fisica.ufpr.br

ABSTRACT

Poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate), PEDOT:PSS, is a polymeric composite that can substitute indium tin oxide (ITO), enabling ITO-free organic devices. However, PEDOT:PSS films have conductivities two orders of magnitude lower than ITO due to the presence of PSS, an insulator polymer added to provide water dispersion to PEDOT. To enhance the electrical performance of the films and overcome the insulator limitations, we prepared thin films of graphene oxide (GO) and PEDOT:PSS composites. The dried films were then treated with ethylene glycol (EG). An increment of two orders of magnitude in conductivity values was observed, as well as an increase in transmittance at the visible region. Also, GO/PEDOT:PSS thin films became more hydrophobic due to the partial removal of PSS. The mass ratio that is equal to 0.058 of GO/PEDOT provides higher electrical conductivity due to higher chain orientation of PEDOT as seen in the near edge X-ray absorption fine structure and resonant Auger spectroscopy measurements. The electrical transport follows the Mott Variable Range Hopping model for low temperature, showing that the conduction occurs in three dimensions. The solvent treatment increases the characteristic conductivity and decreases the activation hopping energy, with the characteristic temperature remaining almost unchanged. It indicates that the EG treatment promotes a decrease in charge transfer time and resistivity.

Published under license by AIP Publishing. <https://doi.org/10.1063/1.5124619>

1. INTRODUCTION

Organic photovoltaics (OPVs) are good candidates as alternative sources of renewable energy because of the high amount of energy provided by the Sun, the absence of toxic emissions compared to those from combustion processes, low costs associated with OPV production, and quite a good power conversion efficiency of up to 17%.^{1–3} Li *et al.* reported a nonfullerene solar cell with 19% power conversion efficiency.⁴ In general, the structure of an OPV device involves a conductive and transparent electrode, usually a thin film electrode made of indium tin oxide (ITO). ITO is a transparent conductor with a sheet resistance of up to $10\ \Omega\ \square^{-1}$ and with 90% light transparency in the visible region,⁵ but it has a few disadvantages such as (i) high costs of production, (ii) low precursor abundance in the Earth's crust (indium), and

(iii) the ceramic character,⁶ which limits the utilization in flexible electronics since electrode cracking contributes to decreased efficiency or even to device loss.

One important part of studies on the OPV research is the search of alternative electrodes that can replace ITO as transparent conductors, ideally being cheaper and compatible with the OPV production line. Salvatierra *et al.*⁷ reported an ITO-free organic photovoltaic device based on polyaniline and carbon nanotube films as a conductive and transparent layer with 2.27% efficiency. Until now, one of the most used materials in OPVs is poly(3,4-ethylenedioxythiophene), known as PEDOT, which is a conductive polymer derivative of polythiophene that has the highest intrinsic conductivity among polymeric conductors. PEDOT has poor solubility in several solvents including water, so it is usually associated with polystyrene sulfonate (PSS), a water-soluble

polymer, which acts as both solubilizer and counterion for PEDOT.⁸ In PEDOT:PSS samples, the counterion PSS is usually added in excess. The molar ratio of thiophene groups to sulfonic acid is between 1:1.9 and 1:15.2, corresponding to a weight ratio range of 1:2.5–1:20 to ensure high water solubility.⁸ However, the cost for water dispersibility is a decrease in the electrical conductivity of PEDOT:PSS since PSS is an electrical insulator.

In the literature, different strategies to overcome this problem have been investigated. One strategy that has been used is to treat the thin films of PEDOT:PSS with secondary dopants such as polyols like ethylene glycol (EG), sulfoxides such as dimethyl sulfoxide, alcohols and other organic solvents, solution of cations like Cu^{2+} , and surfactants such as dodecylbenzenesulfonate,⁸ which usually promotes an increment in conductivity values by separating PSS from PEDOT. Alemu *et al.*⁹ investigated a methanol treatment to segregate PSS from PEDOT, which resulted in an increase in conductivity for PEDOT:PSS thin films by 3 orders of magnitude. Yamamoto *et al.*¹⁰ showed that a simple treatment with hexafluoroacetone can reduce the sheet resistance of the spin-casted PEDOT:PSS films from $7 \text{ M}\Omega \square^{-1}$ to $40 \text{ k}\Omega \square^{-1}$ caused by the PSS induced segregation. Kim *et al.*¹¹ reported PSS removal from PEDOT:PSS films by mixing organic solvents such as dimethyl sulfoxide, acetonitrile, tetrahydrofuran, and ethylene glycol into the polymeric precursor solution and observed conductivities for thin films up to 735 S cm^{-1} . Li *et al.*¹² showed that the conductivity of PEDOT:PSS films can be raised up to 526 S cm^{-1} by adding a nonionic surfactant such as polyethylene glycol 2,5,8,11-tetramethyl-6-dodecyl-5,8-diol ether, which is decomposed into ethylene glycol after heat treatment and induced segregation and aggregation of PSS from PEDOT resulting in enhancement of thin films' conductivities.

There are several toxic solvents used in the OPV fabrication process, being an obstacle between the lab results and upscaling. Therefore, changing solvents to overcome the hazardous effects is an important object of the study, as reported by Menezes *et al.*¹³ who used 2-methylanisole instead of halogenated solvents to produce bulk heterojunctions and compared the processes and efficiencies between this green solvent and the well-known 2-dichlorobenzene. The other strategy that has been explored more recently in the literature to increase the conductivity of PEDOT:PSS thin films without using toxic solvents is the combination of graphene oxide (GO) with PEDOT:PSS. GO is a defective graphene covered by different oxygen functional groups obtained by graphite oxidation followed by liquid exfoliation. Also, GO, being an electrical insulator, enhances PEDOT conductivity by orienting the polymeric chains. Borges *et al.*¹⁴ showed that GO can orient the PEDOT chains from PEDOT:PSS thin films and that there is an optimal mass ratio between GO and PEDOT to achieve the higher conductivity increment due to better PEDOT orientation over GO sheets, which modifies charge transfer dynamics by reducing the time for charge transference. Wu *et al.*¹⁵ have studied highly conductive and transparent PEDOT:PSS and GO hybrid thin films using a dipping treatment with hydroiodic acid (HI) for an organic light emitting diode and observed that the treatment increased the conductivity from 1089 S cm^{-1} to 1290 S cm^{-1} due to the removal of PSS, which allows PEDOT to interact more with GO.

Treatments with secondary dopants like polar solvents on thin films as well as GO addition in polymeric solutions are both

efficient to promote conductivity and transmittance enhancement of PEDOT:PSS thin films, but to the best of our knowledge, there is no report using both methods simultaneously. In this study, we combined the effects of mixing GO aqueous dispersion with the PEDOT:PSS solution with the ethylene glycol treatment on thin films to decrease its resistivity. The conductive and transparent films are obtained by drop casting the dispersion over different substrates, such as glass and polyethylene terephthalate (PET). We showed that, using a simple treatment by drop casting ethylene glycol and then dip casting the films in the same solvent, the resistivity can decrease two orders of magnitude. The films remained flexible, and the transmittance was improved by up to 13%. We applied a theoretical model based on Mott Variable Range Hopping (Mott-VRH) to investigate some properties and constants such as the activation hopping energy and to verify the authenticity of the experiments and the model, which assists the explanation of the dynamics in these composites. Comparing the charge transfer time with the activation energy and the morphological and conformational changes, it is possible to understand the conductivity enhancement provided by the blend combined with the EG treatment.

II. EXPERIMENTAL PROCEDURE

A. Materials

The PEDOT:PSS aqueous solution was acquired from Sigma-Aldrich (1.3 wt. % of polymer in water, $500 \mu\text{g l}^{-1}$ of PEDOT, and $800 \mu\text{g l}^{-1}$ of PSS), graphite from Nacional de Grafite (Graflake 99580, 99.98% carbon), and ethylene glycol from Carlo Erba (99.5%). De-ionized water ($18.2 \text{ M}\Omega$) was obtained using Elga Purelab Flex equipment. The bath sonicator was from Unique-USC, model 1880, with a frequency and a potency of 37 kHz and 154 W, respectively.

B. Preparation of GO:PEDOT:PSS composite and deposition of thin films

Thin films were prepared by drop casting different volumes of a mixture of GO and PEDOT:PSS in a mass ratio equal to 0.058 (GO/PEDOT), which is the best proportion in terms of conductivity and transmittance as reported previously.¹⁴ The GO:PEDOT:PSS composite was prepared by adding $216 \mu\text{l}$ PEDOT:PSS solution to 3 ml of GO aqueous dispersion. The experimental details of graphite oxidation using Hummer's modified method as reported in the literature,¹⁶ GO dispersions by ultrasound exfoliation of graphite oxide, and the PEDOT:PSS:GO mixture are in the [supplementary material](#).

PEDOT:PSS:GO thin films were prepared by drop casting the aqueous mixture on glass substrates of dimensions $1.5 \times 1.5 \text{ cm}^2$, followed by drying at room temperature for 4 h, and thermally annealed at 80°C for 30 min on a hot plate. The deposition on the PET substrate followed the same procedure. Both depositions were carried out in room atmospheric conditions and on a flat surface. After drying, the thin films were divided in the middle, and only one half of each was submitted to the solvent treatment to compare thin films deposited by the same conditions. Different thin films were prepared by depositing 50, 75, 100, 150, and $200 \mu\text{l}$ of GO:PEDOT:PSS aqueous mixture on glass, and 5 samples with each

volume to investigate the sheet resistance were prepared as a function of the transmittance values. The GO:PEDOT:PSS composite was also deposited on polyethylene terephthalate (PET) substrates by the same procedure reported in the [supplementary material](#). The solvent treatment was carried out by drop casting 100 μL of ethylene glycol (EG) on the dried thin films of GO:PEDOT:PSS, followed by drying at room temperature for 24 h, and then heating at 65 $^{\circ}\text{C}$ for 2 h using a hot plate. After drying EG, the films were dip cast into fresh EG for 60 s and then dip cast in de-ionized water. The films were dried in an oven at 50 $^{\circ}\text{C}$ for 10 min to remove water and remaining EG. The samples were named as reference for the nontreated and EG treated GO:PEDOT:PSS for thin films deposited onto glass with 100 μL of aqueous mixture, and the other films prepared with different amounts of aqueous polymeric mixture were named by indicating the volume of GO:PEDOT:PSS deposited. The samples deposited over the PET substrate were named by indicating the substrate.

Figure 1 shows the experimental procedure used in the study, indicating that the samples nontreated and treated with EG were prepared by the same deposition; the film above glass was divided into two pieces and one was treated with EG.

C. Samples characterization

Four-probe measurements were conducted in Jandel Universal probe equipment, performing 10 measurements for each sample in

5 different spots of each thin film sample deposited on glass, and sheet resistance values (R_s) were obtained by measuring the forward and reverse current flows. Figure S1 in the [supplementary material](#) presents a diagram of the sheet resistance measurement, and the marks indicate the spots of the samples where the measurements were performed. The electrical resistance as a function of temperature was measured in a Keysight B1500A Semiconductor Device Parameter Analyzer, measuring the electrical current in the function of applied voltage in the films nontreated and EG treated deposited by drop casting on the FTO/glass/FTO substrate, where FTO is the Fluorine doped Tin Oxide. Further details on samples preparation and the experimental setup are disposed in the [supplementary material](#).

Roughness and thickness (t) were determined by Atomic Force Microscopy (AFM) performed in Shimadzu SPM 9700 equipment, using intermittent contact mode and standard silicon probes. Combining four-probe and AFM results and applying the relation $\rho = R_s t$, resistivity values (ρ) for the films were calculated.

Bend cycles were performed by using a homemade apparatus that always bent the sample at 45 $^{\circ}$, and 1000 bends were made for each sample deposited on PET. Sheet resistance was measured after some bend cycles.

UV-vis spectroscopy was performed in a Shimadzu UV-2450 spectrophotometer operating in transmission mode and using air as blank. For thin film samples, the transmittance values of the respective substrate were discounted. The aqueous solution recovered from thin film washing after the EG treatment was analyzed

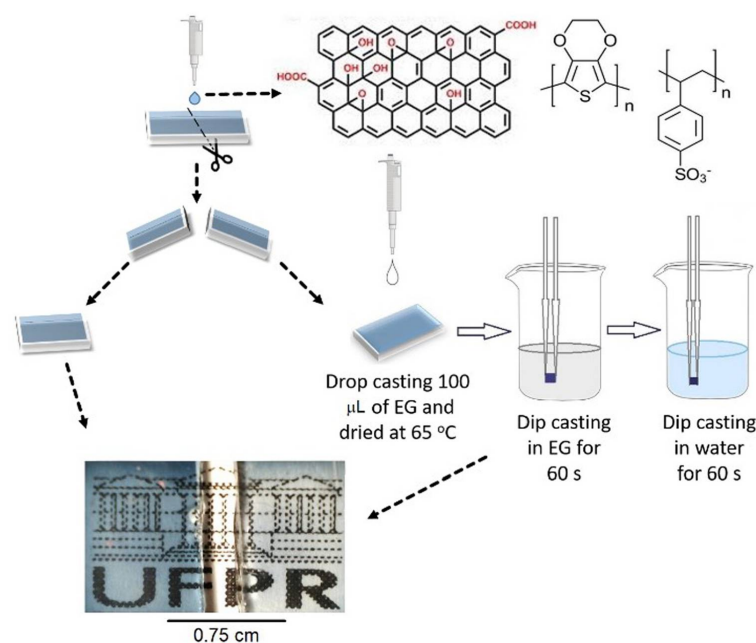


FIG. 1. Experimental procedure showing the aqueous mixture composition of GO and PEDOT:PSS and indicating that the samples nontreated and EG treated were deposited in the same glass substrate. The picture on the bottom shows the nontreated (left) and EG treated (right) samples.

by UV-Vis spectroscopy using a quartz corvette of 1 cm, and de-ionized water was used as absorption blank.

Thin films' wettability was evaluated by adding 10 μL of de-ionized water onto the films deposited on glass, and the contact angle between the surface and water drop was obtained using the program Inkscape.

The images of transmission electron microscopy (TEM) were obtained in a JEOL microscope JEM 1200EX-II operating at 120 kV. 10 μL of the diluted composite was deposited on the 500 mesh conductive grid and allowed to dry at room conditions. The dilution was carried by adding 1 ml of fresh de-ionized water into 0.5 ml of the composite and then drop cast on the metallic grid. Another sample was deposited on the other grid and treated with EG, following the procedure described above.

Near edge X-ray absorption fine structure (NEXAFS) and resonant Auger (RAS) spectroscopies were performed at the Soft X-ray Spectroscopy beamline (SXS) at the Brazilian Synchrotron Light Laboratory (LNLS), Campinas, São Paulo state. In order to cover the region of absorption of sulfur K-edge, a Si(111) double-crystal monochromator was used to provide a photon bandwidth of 0.38 eV. Details of the beamline and the experimental setup can be found elsewhere.¹⁷ Total electron yield (TEY) mode NEXAFS spectra were obtained by measuring the drain current at the sample concomitantly with a photon flux monitor using a gold grid. To avoid fluctuations in beam intensity, the NEXAFS data were normalized by this flux spectrum. To calibrate the photon energy scale, the well-established energy value for the L_{III} transition of metallic molybdenum ($2p_{3/2} \rightarrow 4d$) was used. By changing the X-ray incident angle and monitoring the NEXAFS spectra, it was possible to study the composite polarization dependence and gain information on the ordering and orientation of the polymeric chains. A hemispherical electron energy analyzer with 20 eV pass energy was used to obtain the Auger decay spectra. Gaussian (G) and Lorentzian (L) functions and an adjustable background were employed in order to deconvolute the resonant Auger spectra using CasaXps software.

III. RESULTS AND DISCUSSION

The aqueous dispersions were prepared by adding small volumes of PEDOT:PSS concentrated solution into GO dispersions, so they are composed mostly of GO dispersion in terms of total volume and mostly of polymers in terms of mass content. The films were prepared by drop casting this aqueous mixture of GO and PEDOT:PSS onto different substrates. The solvent treatment consists of drop casting EG on the dried films and washing with EG and water, respectively.

The sample pictures depicted in Fig. 1 are referent to GO: PEDOT:PSS thin films deposited over glass substrates. The reference (left) and treated (right) with EG samples in the figure show the increase in light transmittance after the EG treatment. UV-vis spectra of both reference and EG treated samples are shown in Fig. S2 in the [supplementary material](#) and confirms this increment in transmittance values. The EG treatment increases light transmittance over the entire visible region, and at 550 nm, the transmittance value changes from 69% to 78% that represents about 13% of transmittance increase.

The values of the contact angle for water are 30° for the reference GO:PEDOT:PSS and 70° for EG treated GO:PEDOT:PSS thin films as can be seen from Fig. S3 in the [supplementary material](#), which show that the film became more hydrophobic after the solvent treatment and indicate that after the treatment, a part of PSS is removed from the thin film surface. The last part of the EG treatment proposed in this work consists of dip casting the GO: PEDOT:PSS films in water to remove the residual EG and PSS. Works from the literature show the differences between PEDOT:PSS thin films nontreated and treated with different solvents.^{9,10–12,14} Like other polar solvents, EG addition to PEDOT:PSS films results in partial removal of PSS. This is because PSS is a polar and hydrophilic polymer, and its interaction with EG decreases the strength of the intermolecular interactions with PEDOT.¹¹ Figure S4 in the [supplementary material](#) shows UV-vis spectrum of aqueous solution obtained after water washing, which presents two absorption bands at 200 nm and 225 nm that are referent from electronic transitions from the aromatic rings of PSS⁹ and confirms that part of this polymer is removed after the EG treatment.

Figure 2 shows the sheet resistance as a function of transmittance at 550 nm values for the reference and EG treated GO: PEDOT:PSS thin films deposited on glass with different volumes of the aqueous GO:PEDOT:PSS mixture. Both EG treated and reference samples exhibit the same tendency of sheet resistance and transmittance values. However, EG treated samples show sheet resistance values one order of magnitude lower than the reference. Thin film prepared with less amount of aqueous mixture showed about 90% of transmittance at 550 nm and $1.2 \text{ k}\Omega \square^{-1}$ of sheet resistance, which makes this sample promising for organic photovoltaics as both transparent and conductive electrode and hole acceptor layer. The EG treatment increases transmittance values for all thin films, which is a consequence of partial PSS removal, but it also indicates that after solvent treatment, the remaining material

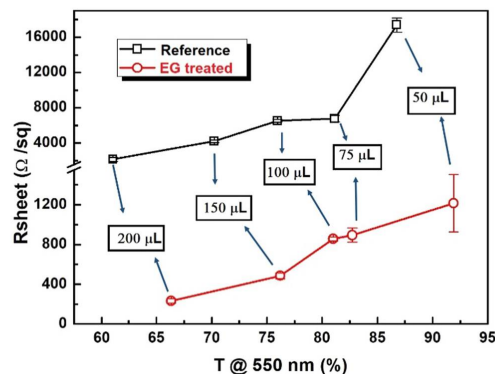


FIG. 2. Sheet resistance as a function of transmittance values at 550 nm for reference and EG treated GO:PEDOT:PSS thin films deposited on glass substrates with different volumes of aqueous mixture as indicated inside the graphic.

in the thin films is flattered and more homogeneously distributed on the glass substrates.

In Fig. 3(a), the AFM topographic image of the reference GO:PEDOT:PSS film (100 μ l) deposited on the glass substrate is shown. The AFM-phase image is shown in Fig. 3(c), while the topographic and phase images of the EG treated sample are shown in Fig. 3(b) and 3(d), respectively.

AFM topographic images revealed roughness of about 26 nm and thickness next to 220 nm for the reference film. These values change to a roughness of 14 nm and a thickness of 150 nm after the EG treatment, which represents a decrease of 4.6% on roughness and 32% on thickness and corroborate the proposition for film flattening and material rearrangement after solvent treatment based on the increasing of the light transmittance. The phase image of the EG treated GO:PEDOT:PSS film from Fig. 3(d) shows some GO sheets that are not evident in the image of the reference thin film, which indicates conformational changes in the film structure due to partial withdrawal of PSS from the surface. Moreover, the phase image shows that the thin film became more uniform after the EG treatment.

The thin film of neat PEDOT:PSS deposited on glass presents a thickness of 250 nm, and the calculated electrical resistivity is

equal to 0.31 Ω cm. Considering the thickness values of 220 nm and 150 nm for the reference and EG treated GO:PEDOT:PSS films, measured by AFM technique, the resistivity values calculated are equal to 0.044 and 0.0024 Ω cm, respectively. GO addition on PEDOT:PSS decreases the film resistivity by one order of magnitude as reported in the literature,¹⁴ and the EG treatment on thin film contributes to further decrease the resistivity by one order of magnitude, which is also reported in the literature for PEDOT:PSS films.¹⁸ However, the combined effect of GO and EG in decreasing the PEDOT:PSS resistivity by two orders of magnitude has not been reported before.

Figure 4 shows TEM images for GO:PEDOT:PSS reference [Fig. 4(a)] and EG treated [Fig. 4(b)] films. The image from Fig. 4(b) shows an extended cylindrical structure when the solvent treatment is performed, indicated with the red arrows. It is possible to observe that the morphology of the films is modified after the solvent treatment, and those cylindrical structures are formed after exposing PEDOT:PSS to EG. Figure 4 also shows that GO sheets appear more evidently after the solvent treatment, corroborating the phase segregation observed in AFM analysis. The morphological changes in the polymeric matrix observed by TEM indicates that the conductivity enhancement in the films after the EG

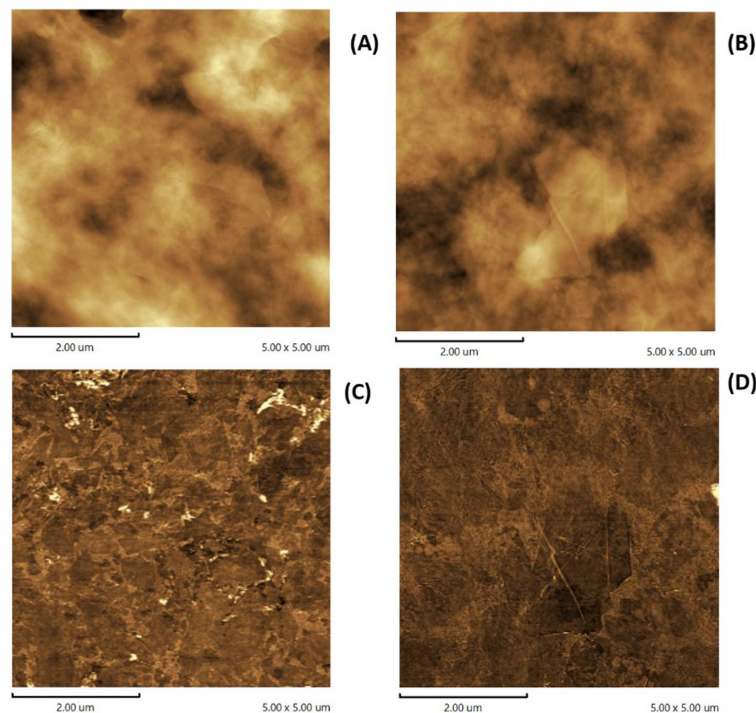


FIG. 3. (a) Topographic and (c) phase AFM images of reference GO:PEDOT:PSS film deposited on glass substrates; (b) Topographic and (d) phase AFM images of EG treated GO:PEDOT:PSS film deposited on glass substrates. For (a) and (b) topographic images, z scale is 150 nm. Scale for images (c) and (d): 10°.

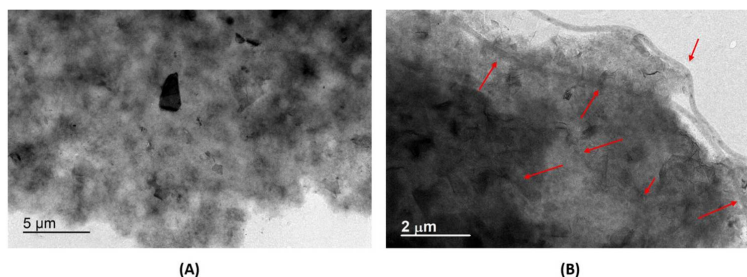


FIG. 4. Transmission electron microscopy images of GO:PEDOT:PSS reference (a) and EG treated (b) samples. The red arrows indicate the cylindrical structures.

treatment is not only due to partial removal of PSS but also due to these morphological modifications in the PEDOT chains, which is in accordance with the literature. Kim *et al.*¹¹ reported structural changes when polar solvents interact with PEDOT:PSS films, and they observed that the electrical conduction is enhanced because ethylene glycol or other polar solvents promote changes on PEDOT grains from curved domains to the stretched grid, increasing in conductivity by improving the pathway of the carriers.

Thin films' flexibility was investigated by bending cycles of concave and convex deflections performed in GO:PEDOT:PSS reference and EG treated deposited on PET substrates. Figure S5 in the [supplementary material](#) shows the sheet resistance of the thin films as a function of the cycle number. Sheet resistance values for both treated and reference films decrease during the first hundred bending cycles and then remain almost unchanged even after a thousand cycles. Wu *et al.*¹⁹ have performed bend cycles in polyethylene naphthalate (PEN) substrates covered with ITO and verified that after only ten bend cycles, the sheet resistance increases in two orders of magnitude, from around $10 \Omega \square^{-1}$ to about $2 \text{ k}\Omega \square^{-1}$, due to mechanical fragility of ITO. Since the thin films prepared in this work can be bending without significant loss of electrical conductivity, they can be used as substitutes for ITO in flexible devices.

Angle-resolved NEXAFS spectra obtained for both reference and EG treated samples of GO:PEDOT:PSS are depicted in Fig. 5. The spectra contain two main features attributed to sulfur 1s

transition of PEDOT and PSS units, observed at 2472 and 2480 eV, respectively.

NEXAFS spectra show clearly the overlapping of S 1s $\rightarrow \pi^*$ and S 1s $\rightarrow \sigma^*$ transitions at 2472 and 2473 eV of photon energy, respectively, a characteristic of the PEDOT unit. These assignments were reported in a previous work.¹⁴ Based on the observed dichroism presented by the PEDOT transitions, an edge-on orientation of the thiophene unit can be concluded: the most intense π^* transition is observed at normal X-ray incident angle (90°) as opposed to the σ^* transition. Comparing the relative intensity variation of the resonances between the PEDOT units in the reference and EG treated film, the more organized structure of this unit after solvent treatment is clearly demonstrated. On the other hand, no angular dependence was observed for the PSS unit, indicating an amorphous presence of this unit at the film surface. An important point to mention here is the increase of the PEDOT and decrease of the PSS contributions at the surface after the EG treatment, well corroborating previous discussion. The most intense peak ratio PSS/PEDOT drops from approximately 3.5 to 1.8 after the EG treatment, also explaining the better conductivity of the film after solvent treatment.

Sulfur KL_{2,3}L_{2,3} Auger decay spectra for thin films of GO:PEDOT:PSS treated and reference with EG are shown in Fig. 6 at three different photon energies. The first two energies (2472 and 2473 eV) correspond to π^* and σ^* resonances and 2486.5 eV is related to the energy region higher than the ionization potential of S 1s.

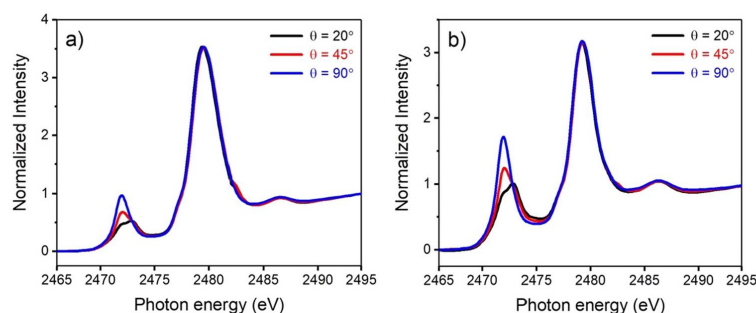


FIG. 5. Sulfur 1s NEXAFS spectra of (a) reference and (b) EG treated films. The graphs are indicating a more organized structure after solvent treatment. PEDOT has angular dependence by the orientation of thiophene groups and no angular dependence of PSS. The more intense peak indicates a decrease in the ratio PSS/PEDOT of 3.5 in nontreated samples to 1.8 after solvent treatment.

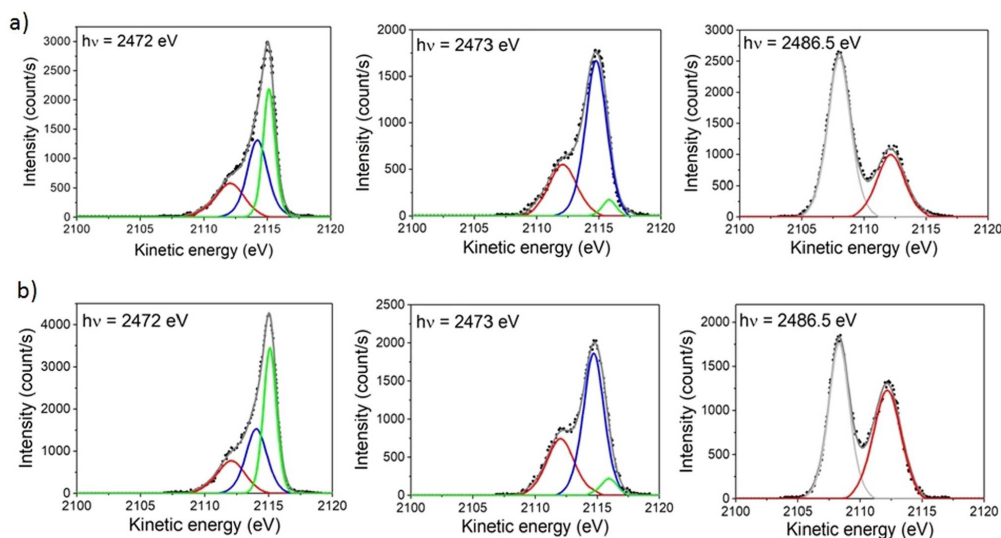


FIG. 6. Sulfur $KL_{2,3}$ resonant Auger decay spectra of (a) reference and (b) treated with ethylene glycol (EG) films. The spectra were used to calculate the charge transfer time using the τ_{CH} equal to 1.27 fs of the sulfur 1s core-hole lifetime as an internal clock.

The spectra obtained at 2486.5 eV show clearly the normal Auger processes associated with the ionization of the S 1s of PSS and PEDOT units. The other spectra at 2472 and 2473 eV contain three features: the red one with constant kinetic energy (2112 eV) is assigned to the normal Auger decay of the thiophene unit, and the other two features correspond to spectator channels associated with the π^* and σ^* resonances.²⁰ This fitting procedure was performed in order to calculate the charge transfer time. By using the well-known rate equation $\tau_{CT} = (I_{\text{spectator}}/I_{\text{normal}}) \times \tau_{CH}$,^{21–23} the charge transfer time was calculated considering that τ_{CH} is equal to 1.27 fs, corresponding to the sulfur 1s core-hole lifetime.²⁴ Considering the photon energy of 2472 eV, the calculated charge transfer time for the GO:PEDOT:PSS reference film is 4.6 fs, while for the EG treated film it is 4.3 fs.

The faster electron delocalization process obtained for the EG treated film can be associated with the smoother and thinner films provided by solvent treatment, together with its higher degree of organization, which is corroborated by the AFM results. Alemu *et al.*⁹ discussed the relation between the solvents dielectric constant and polarity and the increment in thin films' properties after treatment. The polar solvents induce a sort of screening effect between the charge carriers and the counterions,^{9,14} resulting in a reduction of the Coulombic interaction between the charges of PEDOT and PSS chains.

Methanol and ethanol were used by Alemu *et al.*⁹ to treat PEDOT:PSS thin films, and EG was used in this work because of its higher dielectric constant and polarity. Considering both

properties, it is expected that EG provides better results than other alcohols in terms of PSS removal from thin films because higher dielectric constants contribute to decrease the electrostatic interaction between PEDOT and PSS (higher in relation to air) and higher solvent polarity increases the intermolecular attractions with PSS. The high boiling point of EG makes its removal from treated films difficult, but this was bypassed by dip casting the films into fresh EG and after into water. Since PEDOT is more hydrophobic than PSS and EG weakens the interaction between the polymers, only PSS is removed and PEDOT remains above the substrate without damage. Moreover, the GO sheets orient the thiophene unit in PEDOT perpendicular to the substrate surface as reported before,¹⁴ providing a better ordering in the film. GO weakens the interaction between PEDOT and PSS by interacting preferentially with PEDOT and substituting PSS as counterion, since GO has high concentration of oxygenated functional groups including negative carboxylates and preserves some hydrophobic regions on the graphene sheets between functional groups.

The increment in the conductive properties of the GO: PEDOT:PSS thin films promoted by both GO interaction with PEDOT and EG treatment, motivated the investigation of the films electrical behavior at low temperatures and the conduction dynamics, which are affected by the orientation of the PEDOT chains and removal of the electrical insulator PSS. Lin *et al.*²⁵ reported that adding EG into PEDOT:PSS resulted in the carrier density increment because the interaction between this solvent and the composite led to conformational change in the PEDOT structure, which

increased the number of polarons and, consequently, the coupling of the electron and phonon, demonstrating a temperature dependence of the charge mobility. The Mott Variable Range Hopping (VRH) model was applied to the conductivity measurements of GO:PEDOT:PSS thin films performed in low temperatures. Conductivity expression is shown in Eq. (1) from the literature,²⁶

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp\left(\frac{-T_0}{T}\right)^{\frac{1}{1+D}}. \quad (1)$$

In Eq. (1), T and T_0 are the representative temperature and the Mott characteristic temperature, respectively, σ is the conductivity, and σ_0 is the characteristic conductivity and is associated with the conductivity at very high temperatures. T_0 is related to the composition of the material itself.^{26,27} For the thin films prepared, the best conductivity adjust was achieved with three dimensions, then substituting D equal to 3 into Eq. (1) provides

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp\left(\frac{-T_0}{T}\right)^{\frac{1}{4}}. \quad (2)$$

Figure 7 shows the graph of $\ln(\sigma)$ as a function of $(1/T)^{1/4}$ obtained by fitting the measured conductivity values according to the logarithm of Eq. (2).

The angular and linear coefficients are related to T_0 and σ_0 , respectively. Considering $N(\epsilon_f)$ as the electronic density of states at the Fermi level, a_B as the Bohr effective radius, R as the hopping distance, and W as the average hopping energy, it is possible to define the characteristic conductivity according to the following equation:²⁷

$$\sigma_0 = e^2 N(\epsilon_f) R^2 v_{ph}, \quad (3)$$

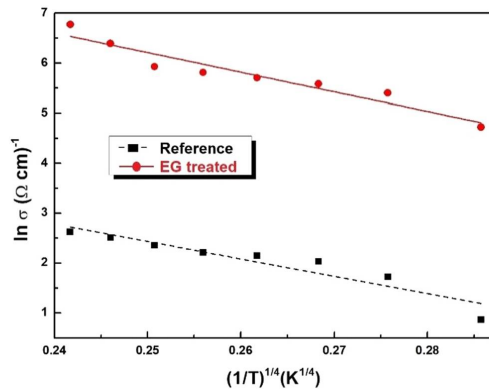


FIG. 7. Curves of $\ln(\sigma)$ as a function of $(1/T)^{1/4}$ based on the Mott-VRH model for low temperature measurements of electrical conductivity of GO:PEDOT:PSS reference (red) and EG treated (black) thin films.

TABLE I. Activation energy, characteristics conductivity and temperature for non-treated and EG treated GO:PEDOT:PSS thin films calculated based on the Mott-VRH model.

GO:PEDOT:PSS	$\sigma_0 [(\Omega \text{ cm})^{-1}]$	T_0 (K)	W (eV)
Reference	6.95×10^4	1.47×10^6	0.054
EG treated	9.07×10^6	2.36×10^6	0.029

where e is the elemental charge and $v_{ph} \sim 10^{13}$ Hz is the phonon frequency for conductive polymers.^{27,28} Moreover, the activation hopping energy can be calculated by^{26,27,29}

$$W = \frac{1}{4} k_B T \left(\frac{T_0}{T} \right)^{\frac{1}{4}} = \frac{3}{4\pi R^3 N(\epsilon_f)}. \quad (4)$$

Here, $T = 293.15$ K was considered as the representative temperature to accomplish the calculations. Table I express the constants determined using the Mott-VRH model, which are the characteristics conductivity and temperature and the activation hopping energy. Both T_0 and σ_0 were determined using Eq. (2).

Those results can be useful in understanding the conduction mechanism. The dynamics exposed with the spectroscopy shows that the solvent treatment leads to the decrease in the charge transfer time. The facility to transport charges is inversely proportional to the hopping distance and consequently needs less energy to occur. The hopping rate decreases exponentially with the increase of the activation energy and with the distance between localized states at hopping sites. The sheet resistance, associated with the morphological changes, can be linked and explained by these results, because decreasing W is possible to obtain more density of states at the Fermi-level energy because it is inversely proportional to $N(\epsilon_f)$, facilitating the transport dynamics and increasing the composites' conductivity.^{30,31}

It is interesting to note that the angular coefficients of the graphs from Fig. 7 are almost equal because the material after the EG treatment remains the same, confirmed by the NEXAFS spectra, with its components and bonds unchanged, but with less amount of one constituent. In addition, the activation energy is less in the EG treated composites, and the characteristic conductivity is two orders of magnitude higher, and it is associated with the partial removal of PSS, showed by the NEXAFS spectra. Those results are important to understand the reasons why the simple treatment with a polar solvent combined with the orientation provided by GO in the PEDOT matrix results in a more conductive material, with high flexibility and oriented film.

IV. CONCLUSION

The water-based conductive composite GO:PEDOT:PSS reported in this work can be deposited on flexible substrates and used as an electrode in OPVs, due to electrical conductivity and transparency in the visible region along with flexibility and mechanical resistance against cracking by bending, and is an alternative for ITO-free devices. The addition of small amounts of PEDOT:PSS solution into GO dispersion with a well-defined mass

ratio between GO and PEDOT before deposition and EG treatment in deposited thin films resulted in a decrease of two orders of magnitude in the electrical resistivity and an increase of 13% in the transmittance at 550 nm. It can be attributed to PEDOT orientation by GO sheets, partial removal of PSS, and by morphological changes in the films. The charge transfer times were calculated by the Core Hole Clock (CHC) method and are 0.3 fs lower for the EG treated film. The most intense peak ratio PSS/PEDOT in the NEXAFS spectra decays from approximately 3.5 to 1.8 after the solvent treatment, explaining the decrease in the resistivity values of EG treated films. Low temperature measurements and the Mott-VRH model allowed the verification that conduction is improved by the EG treatment because of the decrease in the hopping activation energy and the increase in the characteristic conductivity of the films corroborating previous results.

SUPPLEMENTARY MATERIAL

See the [supplementary material](#) for a detailed procedure about the graphite oxidation, preparation of aqueous GO dispersion, method of PEDOT:PSS:GO deposition, and measurements of resistance in the function of temperature.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors acknowledge CNPq, CAPES, and INCT Nanocarbono for funding, LNLS for NEXAFS and resonant Auger measurements, and Centro de Microscopia Eletrônica (CME) for the TEM images. M.F.F.N. and J.P.V.D. thank CNPq and CAPES, respectively, for the fellowship. This work was partially supported by research and technological development program of the Companhia Paranaense de Energia—COPEL, through Project No. PD 2866-0470/2017, regulated by ANEEL.

REFERENCES

- ¹L. Meng, Y. Zhang, X. Wan, C. Li, X. Zhang, Y. Wang, X. Ke, Z. Xiao, L. Ding, R. Xia, H.-L. Yip, Y. Cao, and Y. Chen, *Science* **361**, 1094 (2018).
- ²O. Inganäs, *Adv. Mater.* **30**, 1800388 (2018).
- ³N. Gasparini, M. Salvador, S. Strohm, T. Heumueller, I. Levchuk, A. Wadsworth, J. H. Bannock, J. C. de Mello, H.-J. Egelhaaf, D. Baran, I. McCulloch, and C. J. Brabec, *Adv. Energy Mater.* **7**, 1700770 (2017).
- ⁴N. Li, I. McCulloch, and C. J. Brabec, *Energy Environ. Sci.* **11**, 1355 (2018).
- ⁵M. W. Rowell and M. D. McGehee, *Energy Environ. Sci.* **4**, 131 (2011).
- ⁶N. Straue, M. Rauscher, M. Dressler, and A. Roosen, *J. Am. Ceram. Soc.* **95**, 684 (2012).

- ⁷R. V. Salvatierra, C. E. Cava, L. S. Roman, and A. J. G. Zarbin, *Adv. Funct. Mater.* **23**, 1490 (2013).
- ⁸A. Elschner, S. Kirchmeyer, W. Löwenich, U. Merker, and K. Reuter, *PEDOT: Principles and Applications of an Intrinsically Conductive Polymer* (CRC Press, Boca Raton, FL, 2011).
- ⁹D. Alemu, H.-Y. Wei, K.-C. Ho, and C.-W. Chu, *Energy Environ. Sci.* **5**, 9662 (2012).
- ¹⁰N. A. D. Yamamoto, L. F. Lima, R. E. Perdomo, R. Valaski, V. L. Calil, A. G. Macedo, M. Cremona, and L. S. Roman, *Chem. Phys. Lett.* **572**, 73 (2013).
- ¹¹Y. H. Kim, C. Sachse, M. L. Machala, C. May, L. Müller-Meskamp, and K. Leo, *Adv. Funct. Mater.* **21**, 1076 (2011).
- ¹²Z. Li, W. Meng, J. Tong, C. Zhao, F. Qin, F. Jiang, S. Xiong, S. Zeng, L. Xu, B. Hu, and Y. Zhou, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **137**, 311 (2015).
- ¹³L. C. W. de Menezes, Y. Jin, L. Benatto, C. Wang, M. Koehler, F. Zhang, and L. S. Roman, *ACS Appl. Energy Mater.* **1**, 4776 (2018).
- ¹⁴B. G. A. L. Borges, S. Holakoei, M. F. F. Neves, L. C. W. De Menezes, C. F. de Matos, A. J. G. Zarbin, L. S. Roman, and M. L. M. Rocco, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **21**, 736 (2019).
- ¹⁵X. Wu, L. Lian, S. Yang, and G. He, *J. Mater. Chem. C* **4**, 8528 (2016).
- ¹⁶H. Mehl, C. F. Matos, E. G. C. Neiva, S. H. Domingues, and A. J. G. Zarbin, *Quim. Nova* **37**, 1639 (2014).
- ¹⁷Y. Garcia-Basabe, B. G. A. L. Borges, D. C. Silva, A. G. Macedo, L. Micaroni, L. S. Roman, and M. L. M. Rocco, *Org. Electron.* **14**, 2980 (2013).
- ¹⁸J. Y. Kim, J. H. Jung, D. E. Lee, and E. J. Joo, *Synth. Commun.* **126**, 311 (2002).
- ¹⁹X. Wu, J. Liu, D. Wu, Y. Zhao, X. Shi, J. Wang, S. Huang, and G. He, *J. Mater. Chem. C* **2**, 4044 (2014).
- ²⁰Y. Garcia-Basabe, C. F. N. Marchiori, B. G. A. L. Borges, N. A. D. Yamamoto, A. G. Macedo, M. Koehler, L. S. Roman, and M. L. M. Rocco, *J. Appl. Phys.* **115**, 134901 (2014).
- ²¹C. Arantes, B. G. A. L. Borges, B. Beck, G. Araújo, L. S. Roman, and M. L. M. Rocco, *J. Phys. Chem. C* **117**, 8208 (2013).
- ²²D. Menzel, *Chem. Soc. Rev.* **37**, 2212 (2008).
- ²³L. Wang, W. Chen, and A. T. S. Wee, *Surf. Sci. Rep.* **63**, 465 (2008).
- ²⁴J. L. Campbell and T. Papp, *At. Data Nucl. Data Tables* **77**, 1 (2001).
- ²⁵Y.-J. Lin, W.-S. Ni, and J.-Y. Lee, *J. Appl. Phys.* **117**, 215501 (2015).
- ²⁶S. Roth, *One-Dimensional Metals: Physics and Materials Science* (Wiley-VCH, 1995).
- ²⁷B. S. R. Reddy, *Advances in Nanocomposites—Synthesis, Characterization and Industrial Applications* (InTech, Rijeka, Croatia, 2011).
- ²⁸P. Pipinys and A. Kiveris, *Cent. Eur. J. Phys.* **10**, 271 (2012).
- ²⁹Y.-L. Huang, S.-P. Chiu, Z.-X. Zhu, Z.-Q. Li, and J.-J. Lin, *J. Appl. Phys.* **107**, 063715 (2010).
- ³⁰N. Mott, *Conduction in Non-Crystalline Materials*, 2nd ed. (Oxford University Press, New York, 1993).
- ³¹V. I. Arkhipov, E. V. Emelianova, P. Heremans, and G. J. Adriaenssens, *J. Optoelectron. Adv. Mater.* **4**, 425 (2002).